

JP2-288371

SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING ELEMENT AND MANUFACTURE THEREOF

Publication number: JP2288371

Publication date: 1990-11-28

Inventor: IZUMITANI TOSHIHIDE; OBA YASUO; HATANO MICHIAKA

Applicant: TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO

Classification:

- international: H01L21/205; H01L33/00; H01L21/02; H01L33/00; (IPC1-7):
H01L21/205; H01L33/00- European: H01L33/00C3D; H01L33/00C4D3C; H01L33/00G3;
H01L33/00G3B2; Y01N10/00

Application number: JP19890110503 19890428

Priority number(s): JP19890110503 19890428

Also published as:

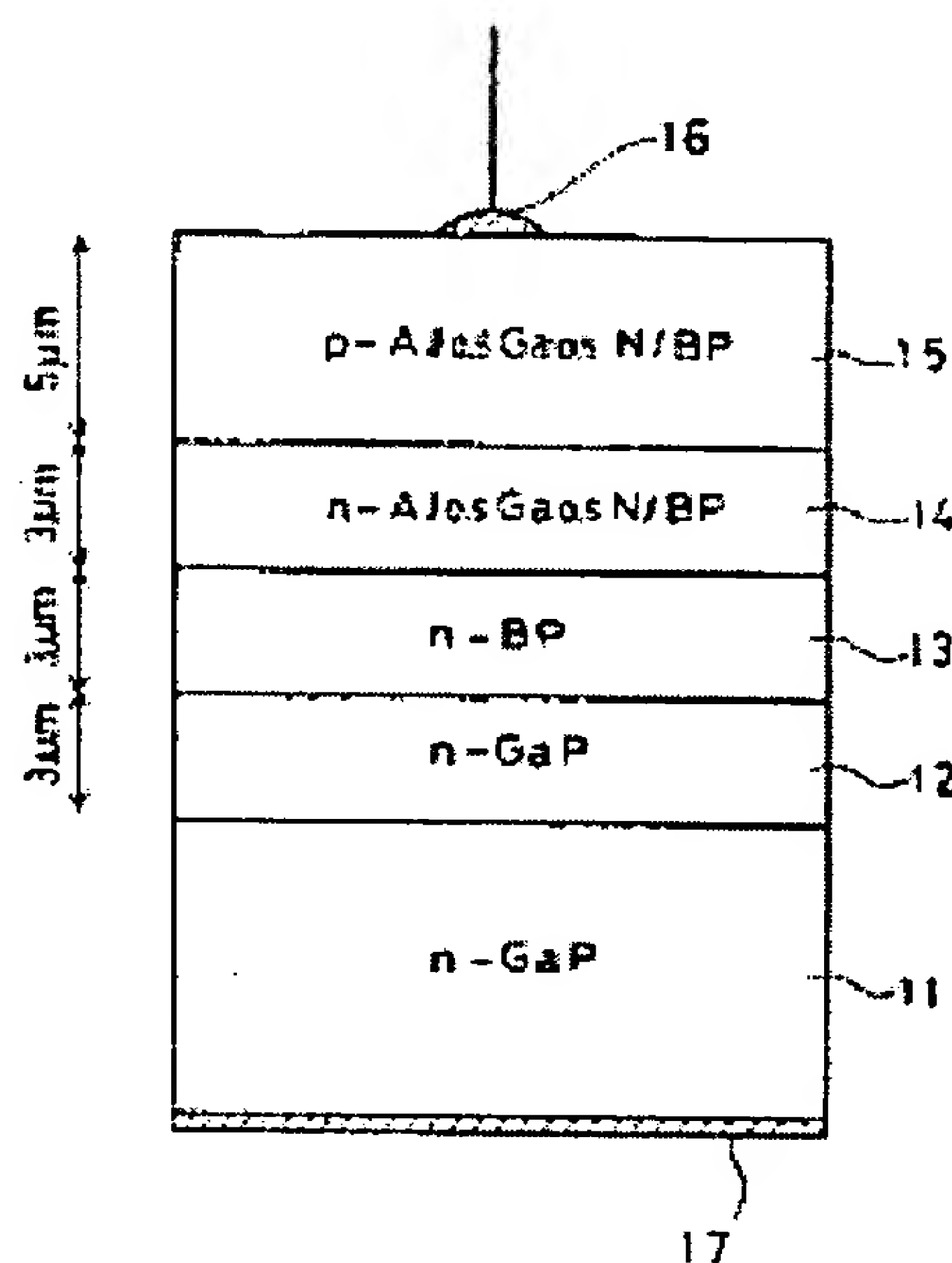
US5005057 (A1)

Report a data error here

Abstract of JP2288371

PURPOSE: To obtain a high intensity blue light emission by alternately laminating a BP layer and a GaAl_{1-x}N (0 ≤ x ≤ 1) layer, and employing a superlattice layer having a sphalerite (ZP) type crystalline structure in the GaAl_{1-x}N layer.

CONSTITUTION: A n-type GaP layer 12, a n-type BP layer 13 are formed as buffer layers on a n-type GaP substrate 11, a n-type Ga_{0.5}Al_{0.5}N/BP superlattice layer 14 and a p-type Ga_{0.5}Al_{0.5}N/BP superlattice layer 15 are sequentially formed thereon to form a pn junction, and ohmic electrodes 16, 17 are formed on both side faces of an element. That is, the GaAl_{1-x}N layer is alternately laminated with the BP layer to be easily pn-controlled with small ion properties in a ZB structure with substantially the same coupling length to form a superlattice layer to provide a compound semiconductor material of the ZB structure having both nitride direct transition type wide band gap characteristic and BP low ion properties with scarce defect occurring properties. A pn junction is composed of it. Thus, a high intensity blue light emission is obtained.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

平2-288371

⑬ Int. Cl.⁵H 01 L 33/00
21/205
33/00

識別記号

A
N

庁内整理番号

7733-5F
7739-5F
7733-5F

⑭ 公開 平成2年(1990)11月28日

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全18頁)

⑮ 発明の名称 半導体発光素子およびその製造方法

⑯ 特 願 平1-110503

⑰ 出 願 平1(1989)4月28日

⑱ 発 明 者 泉 谷 敏 英 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

⑲ 発 明 者 大 場 康 夫 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

⑲ 発 明 者 波 多 野 吾 紅 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

⑳ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

㉑ 代 理 人 弁 理 士 鈴 江 武 彦 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

半導体発光素子およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) p n接合を有する半導体発光素子において、p n接合を構成する半導体層は、B P層とGa, Al, ..., N ($0 \leq x \leq 1$)層が交互に積層されて、Ga, Al, ..., N ($0 \leq x \leq 1$)層が閃亜鉛鉱型結晶構造を有する超格子層であることを特徴とする半導体発光素子。

(2) p n接合を有する半導体発光素子において、p n接合を構成する半導体層は、閃亜鉛鉱型の結晶構造を有するGa, Al, B, ..., N, P, ..., ($0 \leq x, y, z \leq 1$)混晶層であることを特徴とする半導体発光素子。

(3) 前記p n接合を構成する半導体層は、基板上に、組成が異なりGa Al NとBPからなる超格子層が交互に積層された多層構造または、平均組成の異なりGa Al B N P混晶層が交互に積層された多層構造からなる光反射層を介して形成されていること

を特徴とする請求項1または2記載の半導体発光素子。

(4) 前記光反射層は、発光波長程度の周期で交互に積層された多層構造であることを特徴とする請求項3記載の半導体発光素子。

(5) 基板上にp n接合を構成する半導体層が形成された半導体発光素子において、p n接合を構成する半導体層は、B P層とGa, Al, ..., N ($0 \leq x \leq 1$)層が交互に積層されて、Ga, Al, ..., N ($0 \leq x \leq 1$)層が閃亜鉛鉱型結晶構造を有する超格子層、または閃亜鉛鉱型の結晶構造を有するGa, Al, B, ..., N, P, ..., ($0 \leq x, y, z \leq 1$)混晶層であり、この半導体層上にウルツ鉱型のGa, Al, ..., Nからなるコンタクト層を介して電極が形成されていることを特徴とする半導体発光素子。

(6) 基板上に直接またはバッファ層を介して、B P層とGa, Al, ..., N ($0 \leq x \leq 1$)層が交互に積層されてGa, Al, ..., N ($0 \leq x \leq 1$)層が閃亜鉛鉱型結晶構造を有する超格子層からな

る第1導電型層および第2導電型層を順次成長させて発光素子チップを形成する工程と、

前記発光素子チップの基板を除去する工程と、

前記発光素子チップを前記基板が除去された側の面を光取り出し面として基台上にマウントする工程と、

を有することを特徴とする半導体発光素子の製造方法。

(7) 基板上に直接またはバッファ層を介して、閃亜鉛鋅型の結晶構造を有する $Ga_{1-x}Al_x$, $B_{1-y}N_y$, P_{1-z} ($0 \leq x, y, z \leq 1$) 混晶層からなる第1導電型層および第2導電型層を順次成長させて発光素子チップを形成する工程と、

前記発光素子チップの基板を除去する工程と、

前記発光素子チップを前記基板が除去された側の面を光取り出し面として基台上にマウントする工程と、

を有することを特徴とする半導体発光素子の製造方法。

(8) 基板上に直接またはバッファ層を介して、

前記発光層上にウルツ鋅型の厚い $Ga_{1-x}Al_x$, N からなるコンタクト層を成長させる工程と、

前記発光層の下地の基板を除去して発光素子チップを形成する工程と、

前記発光素子チップを前記基板が除去された側の面を光取り出し面として基台上にマウントする工程と、

を有することを特徴とする半導体発光素子の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[発明の目的]

(産業上の利用分野)

本発明は、広バンドギャップの化合物半導体材料を用いた短波長の半導体発光素子 (LED) およびその製造方法に関する。

(従来の技術)

高速度かつ高密度の情報処理システムの発展に伴い、短波長のLED特に高輝度の青色LEDの実現が望まれている。

BP層と $Ga_{1-x}Al_x$, N ($0 \leq x \leq 1$) 層が交互に積層されて $Ga_{1-x}Al_x$, N ($0 \leq x \leq 1$) 層が閃亜鉛鋅型結晶構造を有する超格子層からなる第1導電型層および第2導電型層を順次成長させてpn接合発光層を形成する工程と、

前記発光層上にウルツ鋅型の厚い $Ga_{1-x}Al_x$, N からなるコンタクト層を成長させる工程と、

前記発光層の下地の基板を除去して発光素子チップを形成する工程と、

前記発光素子チップを前記基板が除去された側の面を光取り出し面として基台上にマウントする工程と、

を有することを特徴とする半導体発光素子の製造方法。

(9) 基板上に直接またはバッファ層を介して、閃亜鉛鋅型の結晶構造を有する $Ga_{1-x}Al_x$, $B_{1-y}N_y$, P_{1-z} ($0 \leq x, y, z \leq 1$) 混晶層からなる第1導電型層および第2導電型層を順次成長させてpn接合発光層を形成する工程と、

青色LEDの実現に有望と思われるⅢ-V族化合物半導体材料を大きなバンドギャップという観点から見ると、BN (4 または 8 eV), AlN (6 eV), GaN (3.4 eV), InP (2.4 eV), AlP (2.5 eV), GaP (2.3 および 2.8 eV) 等の、軽めのⅢ族元素の窒化物と燐化物が大きなバンドギャップを有する。しかしながらこれらのうち、BNは、バンドギャップが大きい4配位 (sp^3) 結合を有する高圧相 ($c-BN$) は合成しにくく、しかも3種の多形を有し、混合物もでき易いので使用できない。不純物ドーピングも難しい。 InN は、バンドギャップが小さめであり、熱的安定性に乏しく、また普通多結晶しか得られない。 AlP , GaP は、いずれもバンドギャップがやや足りない。残る AlN , GaN は、バンドギャップが大きく、また安定性にも優れており、短波長発光用として適していると言える。ただ、 AlN , GaN は結晶構造がウルツ鋅型 (Wurtzite 型、以下これをWZ型と略称する) であり、しかもイオン性が大

きいため格子欠陥が生じ易く、低抵抗のp型半導体を得ることができない。

この様な問題を解決するため、従来の半導体レーザ用に開発された材料であるB、Nを含まないⅢ-V族系の化合物にB、Nを混合してバンドギャップを大きくした材料を得る試みがなされている。しかし、従来用いられている材料とB、Nを含む材料とでは格子定数が20~40%と大きく異なり、また結晶構造も異なるため、安定な結晶は得られていない。例えば、GaPにNを混合した場合、NはGaPの1%以下しか混合できず、十分広いバンドギャップを得ることは不可能であった。

本発明者らの研究によれば、GaNやAlNで低抵抗のp型結晶が得られないのは、イオン性が大きいことによる欠陥が生じ易いことの他に、これらが閃亜鉛鉱型(Zinc Blende型、以下ZB型と略称する)の結晶構造ではなく、WZ構造を持っていることが本質的な原因である。

るGa, Al, B, ..., N, P, ..., (0 ≤ x, y, z ≤ 1) 混晶層を用いたことを特徴とする。

本発明はこの様なLEDを製造するに当たって、基板上に直接またはバッファ層を介して上述した超格子層または混晶層を含む発光層を成長させてLEDチップを得た後、そのチップを基板を除去してその除去した側の面を光取り出し面として基台上にマウントすることを特徴とする。

(作用)

本発明者らの研究によれば、本来WZ構造である結晶であっても、安定なZB構造を有する結晶上に成長させれば、ある程度の厚さまではZB構造を保つことが判明した。従って本発明のLEDは第1に、Ga, Al, ..., N (0 ≤ x ≤ 1) 層を、これとほぼ同一の結合長を有し、かつZB構造であってイオン性が小さくpn制御が容易であるBP層と交互に積層して超格子層を構成することにより、窒化物の直接遷移型の広バンドギャップ特性とBPの低イオン性で欠陥の生じ難い性質を併せ持つZB構造の化合物半導体材料として、

(発明が解決しようとする課題)

以上のように従来、高輝度青色LEDを実現するために必要である、バンドギャップが例えば2.7 eV以上と大きく、pn制御が可能で、結晶の質も良い、という条件を満たす半導体材料は存在しなかった。AlN, GaNなどの窒化物は大きいバンドギャップを得る上で有効な材料であるが、低抵抗のp型層を得ることができなかった。

本発明はこの様な点に鑑みなされたもので、新しい化合物半導体材料を用いた青色発光LEDおよびその製造方法を提供することを目的とする。

[発明の構成]

(課題を解決するための手段)

本発明に係るLEDは、pn接合を構成する半導体層として、BP層とGa, Al, ..., N (0 ≤ x ≤ 1) 層が交互に積層されて、Ga, Al, ..., N (0 ≤ x ≤ 1) 層が閃亜鉛鉱型結晶構造を有する超格子層を用いたことを特徴とする。

本発明に係るLEDはまた、pn接合を構成する半導体層として、閃亜鉛鉱型の結晶構造を有す

これを用いてpn接合を構成する。これにより高輝度の青色発光が実現できる。

また本発明者らの研究によれば、従来熱力学的に安定な混晶が作製できないと考えられていたBとGa, Al, InというⅢ族元素の組み合わせ、若しくはNとP, Asの組み合わせを含むⅢ-V族化合物半導体材料系においても、BとNを同時に比較的多量に混合することにより、安定な混晶を得ることができる場合のあることが判明した。それは、Ga, B, ..., N, P, ...系の混晶において、その組成がx = zをほぼ満足する場合である。透過型電子顕微鏡による観察を行うと、Ga-N, B-Pが選択的に結合して交互に整列しているオーダーリング現象が観測され、Ga-N, B-Pの結合が生じることにより、全系のエネルギーが低下して安定な混晶として存在することが明らかになった。これらの事実から、安定な混晶を得るためには必ずしも格子定数や結晶構造が同じであることは必要ではなく、結合長が同じであることが重要であるといえる。そこで本発明によるLED

は、第2に、Ga, Al, B, ..., N, P, ...系の混晶において、好ましくは組成を、 $x + y = z$ とし、Ga-N, Al-NとB-Pのオーダリングを構造的に生じさせた化合物半導体材料を用いてpn接合を構成する。これによっても、高輝度の青色発光が可能になる。

本発明によるLEDの発光層に用いる化合物半導体材料は、これを成長させるに際して発光波長に対して透明でかつ格子整合がとれる好ましい基板がない。そこで本発明の方法では、基板上に必要なpn接合を構成する発光層を成長させた後、基板を除去してその除去した側の面を光取り出し面とすることによって、基板の存在による光取り出し効率の低下を防止し、また発光層への応力を低減することができ、これにより高輝度の信頼性の高い青色発光LEDが得られる。

(実施例)

以下、本発明の実施例を図面を参照して説明する。

第1図は、一実施例のLEDの断面構造であ

設置され、各反応管21, 22, 23の開口に対向するように配置されて外部の高周波コイル27により高温に加熱される。サセプタ26は、石英製ホルダ28に取り付けられ、磁性流体シールを介した駆動軸により各反応管21, 22, 23の下を高速度で移動できるようになっている。駆動は、外部に設置されたコンピュータ制御されたモータにより行われる。サセプタ中央部には熱電対30が置かれ、基板直下の温度をモニタして外部に取出す。そのコード部分は回転によるよじれを防止するためスリップリングが用いられる。反応ガスは、上部噴出口31からの水素ガスのダウンフローの速い流れにより押出され、互いの混合が極力抑制されながら、排気口32からロータリーポンプにより排気される。

このようなMOCVD装置により、各反応管21, 22, 23を通して所望の原料ガスを流し、基板25をコンピュータ制御されたモータで移動させることにより、基板25上に任意の積層周期、任意組成を持って多層構造を作製することができる。

る。Siドープのn型GaP基板11上に、バッファ層としてSiドープのn型GaP層12同じくSiドープのn型BP層13が形成され、この上にSiドープのn型Ga_{0.5}Al_{0.5}N/BP超格子層14、およびMgドープのp型Ga_{0.5}Al_{0.5}N/BP超格子層15が順次形成されてpn接合を構成している。素子の両面には例えばInからなるオーミック電極16, 17が形成されている。

このLEDは、有機金属気相成長法(MOCVD法)を用いて製造される。その製造方法につき以下に詳しく説明する。

第2図は、その実施例に用いたマルチチャンバ方式の有機金属気相成長(MOCVD)装置である。図において、21, 22および23は石英製の反応管でありそれぞれの上部に位置するガス導入口から必要な原料ガスが取入れられる。これらの反応管21, 22および23は一つのチャンバ24にその上蓋を貫通して垂直に取付けられている。基板25はグラファイト製サセプタ26上に

この方式では、ガス切替え方式では得られない鋭い濃度変化が容易に実現できる。またこの方式では、急峻なヘテロ界面を作製するためにガスを高速で切替える必要がないため、原料ガスであるNH₃やPH₃の分解速度が遅いという問題をガス流速を低く設定することにより解決することができる。

このMOCVD装置を用いて第1図のLEDを作製した。原料ガスは、メチル基有機金属のトリメチルアルミニウム(TMA), トリメチルガリウム(TMg), トリエチル硼素(TEB), アンモニア(NH₃), フォスフィン(PH₃)である。基板温度は850~1150℃程度、圧力は0.3気圧、原料ガスの総流量は1ℓ/minであり、成長速度が1μm/hとなるようにガス流量を設定した。概略的な各ガス流量は、TMA: 1×10^{-6} mol/min, TMg: 1×10^{-6} mol/min, TEB: 1×10^{-6} mol/min, PH₃: 5×10^{-4} mol/min, NH₃: 1×10^{-3} mol/minである。p, nのドーパントにはMgと

Siを用いた。これらの不純物ドーピングは、シラン(SiH₄)およびシクロペンタジエニルマグネシウム(CP₂Mg)を原料ガスに混合することにより行った。

具体的な素子構造を示すと、n型GaP基板11は、Siドーブでキャリア濃度 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 、n型GaP層12は、Siドーブでキャリア濃度 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、厚さ $3 \mu\text{m}$ 、n型BP層13は同じくSiドーブでキャリア濃度 $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、厚さ $3 \mu\text{m}$ である。n型GaAlN/BP超格子層14は、GaAlN層13Å、BP層7Åの20Å周期で、キャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、厚さ $3 \mu\text{m}$ 、p型GaAlN/BP超格子層15は、GaAlN層10Å、BP層10Åの20Å周期で、キャリア濃度 $2 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 、厚さ $5 \mu\text{m}$ である。

第3図はこの実施例によるLEDチップ31をレンズを兼ねた樹脂ケース32に埋め込んだ状態を示す。33は内部リード、34は外部リードである。

13Å/7Åの積層構造でバンドギャップが3.0eV、キャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、厚さ $2 \mu\text{m}$ 、アンドープGa_{0.5}Al_{0.5}N/BP超格子層45は、10Å/10Åの積層構造でバンドギャップ2.7eV、キャリア濃度 $2 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 、厚さ $0.5 \mu\text{m}$ 、n型Ga_{0.5}Al_{0.5}N/BP超格子層46は13Å/7Åの積層構造でバンドギャップ3.0eV、キャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、厚さ $5 \mu\text{m}$ である。

この実施例のLEDチップを先の実施例と同様に樹脂封止することにより、一層輝度の高い青色発光が確認された。

以上の実施例では、pn接合を構成する発光層の各超格子層を積層周期20Åとし、GaAlN層とBP層の膜厚比は、1:1或いは13:7に設定した例を示した。これらの積層周期や膜厚比は必要に応じて変更することができるが、その場合注意が必要なのは、積層周期が50Å以下になると電子の局在が顕著になり、その結果高抵抗化すること、またGaAlN層をBP層より薄くす

この実施例によるLEDは、樹脂ケースに埋め込んで約5mcdの青色発光が確認された。

第4図は、ダブルヘテロ接合(DH)構造を持つLEDの実施例の断面図である。p型GaP基板41上にp型GaPバッファ層42、p型BPバッファ層43が順次形成され、この上にp型Ga_{0.5}Al_{0.5}N/BP超格子層44、アンドープのGa_{0.5}Al_{0.5}N/BP超格子層45、n型Ga_{0.5}Al_{0.5}N/BP超格子層46が順次積層形成されている。素子ウエハの両面にオーミック電極47、48が形成されている。

このLEDも、第2図のMOCVD装置を用いてほぼ上記実施例と同様の条件で作製される。

具体的な素子構成を説明する。GaP基板41はZnドーブ、キャリア濃度 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ である。この上にキャリア濃度 $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、厚さ $3 \mu\text{m}$ のp型GaPバッファ層42および、キャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、厚さ $3 \mu\text{m}$ のp型BPバッファ層43が形成されている。p型Ga_{0.5}Al_{0.5}N/BP超格子層44は、

るとバンド構造が直接遷移型から間接遷移型に変化して発光効率が低下することである。またGaAlN層としてGaとAlが1:1の場合を示したが、この組成比もこれに限られない。さらに第4図の実施例では、GaとAlの組成比を一定に保ったままBPとの膜厚比を変化させることにより超格子層部分のバンドギャップを変化させたが、GaとAlの組成比を変化させることでバンドギャップを変化させることもできる。

次にLEDのpn接合を構成する発光層部分の材料として、GaAlN/BP超格子層に代って、ZB構造を有するGa_xAl_yBi_zN_{1-x-y-z}混晶層($0 \leq x, y \leq 1, z \sim x+y$)を用いた実施例を説明する。このような混晶層は、第2図のMOCVD装置を用いて結晶成長を行うに際し、基板の移動を止めて、代わりに混合した原料ガスを一つの反応管から導入することにより得られる。ただし原料ガスの相互反応を防止するために、ガスは反応管直前で混合するようにする。

第5図はその様な実施例のシングルヘテロ構造

のLEDの断面図である。GaP基板51は、Siドープ、キャリア濃度 $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ である。この基板51上に、厚さ $3 \mu\text{m}$ 、Siドープのキャリア濃度 $5 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ のn型GaPバッファ層52と、厚さ $3 \mu\text{m}$ 、Siドープのキャリア濃度 $2 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ のn型BPバッファ層53が形成されている。このバッファ層上には、n型Ga_{0.8}Al_{0.2}N_{0.6}B_{0.4}P_{0.4}混晶層54が形成され、さらにp型Ga_{0.25}Al_{0.25}N_{0.5}B_{0.5}P_{0.5}混晶層55が形成されている。n型混晶層54は、厚さ $3 \mu\text{m}$ 、Siドープのキャリア濃度 $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ であり、p型混晶層55は厚さ $5 \mu\text{m}$ 、Mgドープのキャリア濃度 $2 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ である。素子チップ両面にはオーミック電極56、57が形成されている。

この様にGa_{0.8}Al_{0.2}N_{0.6}B_{0.4}P_{0.4}の混晶層を用いてpn接合を構成することにより、混晶層の広いバンドギャップとドーピング制御の容易さから、高輝度の青色LEDが得られる。

第6図は上記実施例と同様の混晶層を用いた

と、信頼性の点で問題がある。また基板側に進んだ光は基板に吸収されて、外部発光効率が十分に大きくなれないという問題もある。以下にこれらの問題を解決した実施例を説明する。

第7図はその様な実施例のLEDの断面図である。この実施例では、ZB型の結晶であり且つ、格子定数が発光層の半導体に近いSiC基板71を用いていること、基板71上にはGaAlN/BP超格子層からなる光反射層72を形成してこの上にpn接合を構成するGaAlN/BP層73、74を積層していること、更にこの上にはWZ型のGaNコンタクト層75を形成していること、などが特徴である。素子両面には、オーミック電極76、77が形成されている。

このLED構造も、先の実施例と同様に第2図のMOCVD装置を用いて形成することができる。具体的な素子構成を説明すると、p型SiC基板71はAlドープ、キャリア濃度 $3 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ であり、光反射層72は、2種類のGaAlN/BP超格子層の積層構造（積層周期

DH構造のLEDの実施例を示す。p型GaP基板61上にp型GaPバッファ層62、p型BPバッファ層63が形成され、この上に、バンドギャップ3eVのp型Ga_{0.3}Al_{0.3}N_{0.6}B_{0.4}P_{0.4}混晶層64、アンドープでバンドギャップ2.7eVのGa_{0.25}Al_{0.25}N_{0.5}B_{0.5}P_{0.5}混晶層65、さらにバンドギャップ3eVのn型Ga_{0.3}Al_{0.3}N_{0.6}B_{0.4}P_{0.4}混晶層66が順次積層形成されている。p型混晶層63は、厚さ $2 \mu\text{m}$ 、キャリア濃度 $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 、アンドープ混晶層64は、厚さ $0.5 \mu\text{m}$ 、n型混晶層65は厚さ $5 \mu\text{m}$ 、キャリア濃度 $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ である。

この実施例によっても、高輝度の青色発光が認められた。

以上の実施例では、GaP基板を用いてこの上に発光層となるpn接合を形成したが、基板と発光層の格子不整合が大きい。GaP層およびBP層をバッファ層として介在させてはいるが、それでも発光層に転位が発生したり、応力が加わるな

は放射光の波長の約 $1/2$ の 900 \AA 、キャリア濃度 $2 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 、厚さ $6 \mu\text{m}$ ）である。この反射層72上に、p型Ga_{0.3}Al_{0.3}N_{0.6}B_{0.4}P_{0.4}超格子層73（Mgドープ、キャリア濃度 $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 、厚さ $3 \mu\text{m}$ 、 $13 \text{ \AA} / 7 \text{ \AA}$ の積層）、およびn型Ga_{0.3}Al_{0.3}N_{0.6}B_{0.4}P_{0.4}超格子層74（Siドープ、キャリア濃度 $2 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ 、厚さ $3 \mu\text{m}$ 、 $10 \text{ \AA} / 10 \text{ \AA}$ の積層）が順次形成されている。コンタクト層75は $5 \mu\text{m}$ でありその大部分がWZ型でバンドギャップ3.4eVである。

この実施例によれば、SiC基板を用いていることおよび超格子からなる反射層を用いていることから、発光層での転位発生が少なく、また発光層から基板側に放射される光が表面側に効率よく反射されて外部に取り出される結果、高い輝度が得られる。実際この実施例の素子チップを第3図のように樹脂ケースに封入して 20 mcd の青色発光が確認された。

第8図は、第7図の実施例を変形した実施例で

あり、発光層部分に DH 構造を導入したものである。すなわち第 7 図と同様に SiC 基板 71 に超格子層構造の反射層 72 を形成した後、p 型 GaAlN/BP 超格子層 81 (バンドギャップ 3 eV, キャリア濃度 $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, 厚さ $2 \mu\text{m}$)、次いでアンドープ GaAlN/BP 超格子層 82 (バンドギャップ 2.7 eV, キャリア濃度 $2 \times 10^{16}/\text{cm}^3$, 厚さ $0.5 \mu\text{m}$)、n 型 GaAlN/BP 超格子層 83 (バンドギャップ 3 eV, キャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, 厚さ $2 \mu\text{m}$) が順次形成される。p 型 GaAlN/BP 超格子層 81 および n 型 GaAlN/BP 超格子層 83 は、Ga_{0.5}Al_{0.5}N (13 Å) / BP (7 Å) であり、アンドープ GaAlN/BP 多層膜 82 は、Ga_{0.5}Al_{0.5}N (10 Å) / BP (10 Å) である。それ以外は第 7 図と同様である。具体的な製造方法や原料ガスなどもほぼ先の実施例と同様である。

この実施例によっても、先の実施例と同様に高輝度の青色発光が認められる。

められる。

第 10 図は、混晶を用いた第 9 図の実施例を変形して DH 構造とした実施例の LED である。第 9 図と同様に GaP 基板 91 上に超格子層構造の反射層 92 が形成された後、この上に p 型 GaAlN/BP 混晶層 101、アンドープ GaAlN/BP 混晶層 102 および n 型 GaAlN/BP 混晶層 103 が順次形成されている。p 型混晶層 101 は、バンドギャップ 3 eV, 厚さ $2 \mu\text{m}$, キャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ の Ga_{0.5}Al_{0.5}B_{0.4}N_{0.6}P_{0.4} であり、アンドープ混晶層 102 は、バンドギャップ 2.7 eV, 厚さ $0.5 \mu\text{m}$ の Ga_{0.5}Al_{0.5}B_{0.5}N_{0.5}P_{0.5} であり、n 型混晶層 103 はバンドギャップ 3 eV, 厚さ $2 \mu\text{m}$, キャリア濃度 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ の Ga_{0.5}Al_{0.5}B_{0.4}N_{0.6}P_{0.4} である。

この実施例によっても、先の実施例と同様に高輝度の青色発光が得られる。

以上の実施例において、超格子層構造の反射層の

第 9 図は、超格子層構造の反射層とコンタクト層を持ち、かつ発光層を構成する pn 接合部分に混晶層を用いた実施例の LED を示す断面図である。この実施例では p 型 GaP 基板 91 を用い、この上に先の実施例と同様に GaAlN/BP 超格子層からなる反射層 92 が形成され、この反射層上に p 型 GaAlBNP 混晶層 93, n 型 GaAlBNP 混晶層 94 が順次形成され、更に GaN コンタクト層 95 が形成されている。素子両面にオーミック電極 96, 97 が形成されている。p 型混晶層 93 は、例えば、Mg ドープ, キャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, 厚さ $3 \mu\text{m}$ の Ga_{0.5}Al_{0.5}B_{0.4}N_{0.6}P_{0.4} であり、n 型混晶層 94 は、Si ドープ, キャリア濃度 $2 \times 10^{16}/\text{cm}^3$, 厚さ $3 \mu\text{m}$ の Ga_{0.5}Al_{0.5}B_{0.5}N_{0.5}P_{0.5} である。

この実施例によっても、GaP 基板を用いているが超格子層構造反射層 92 が良好なバッファ層として働く結果、良好な pn 接合が得られ、また高い光取出し効率が得られて、高輝度青色発光が認

部分に混晶層を用いることもできる。その様な実施例を以下に説明する。

第 11 図は、その様な実施例の LED である。p 型 GaP 基板 111 上にまず、僅かに組成が異なる 2 種の混晶層からなる多層構造の反射層 112 が形成される。2 種の混晶層は、Ga_{0.5}Al_{0.5}B_{0.5}N_{0.5}P_{0.5} と Ga_{0.5}Al_{0.5}B_{0.4}N_{0.6}P_{0.4} であり、積層周期は 900 Å で全体で $6 \mu\text{m}$ 形成される。この反射層 112 上に p 型 GaAlN/BP 層 114、アンドープ GaAlN/BP 層 115 が順次形成されて pn 接合が構成されている。この発光層上には n 型 GaN コンタクト層 116 が形成されている。素子両面にはオーミック電極 117, 118 が形成されている。pn 接合を構成する部分は例えば第 8 図と同様の構成とする。

この実施例によっても、先の各実施例と同様に高輝度の青色発光が得られる。GaAlN/BP 超格子層の積層構造を成長させる場合に比べて

GaAlBNP 混晶層を成長させる場合のほうが成長速度が速く、したがって厚い反射層を短時間で形成することができるという利点も得られる。

第 12 図は、第 11 図の実施例における発光層部分をシングルヘテロ構造とした実施例であり、その発光層部分は例えば第 9 図のそれと同じとする。これによっても、第 11 図の実施例と同様の効果が得られる。

第 7 図から第 12 図までの実施例では、基板と発光層の間に反射層を介在させると同時に、光取り出し側にバンドギャップの大きい透明な GaN コンタクト層を設けた。しかし反射層を設けなくても、透明なコンタクト層を設けることである程度大きい効果が期待でき、これでも本発明は有効である。その様な実施例を具体的に以下に説明する。

第 13 図はその様な実施例の LED の断面図である。p 型 GaP 基板 121 上に p 型 GaP バッファ層 122、p 型 BP バッファ層 123 が順次形成され、更にこの上に p 型 GaAlN/BP 超

格子層 124、n 型 GaAlN/BP 超格子層 125 が順次形成されて、pn 接合を構成している。n 型 GaN コンタクト層 126 が形成されている。素子チップ両面にはオーミック電極 127、128 が形成されている。

この素子構造も第 2 図の MOCVD 装置を用いて先に説明した実施例とほぼ同様の条件で製造することができる。具体的な素子構成を説明すれば、GaP 基板 121 は、 $2 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ のドープ、キャリア濃度 $5 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ であり、p 型 GaP バッファ層 122 および p 型 BP バッファ層 123 は共に、Mg ドープ、キャリア濃度 $2 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 、厚さ $3 \mu\text{m}$ である。p 型 GaAlN/BP 超格子層 124 は、Ga_{0.5}Al_{0.5}N (13 Å) / BP (7 Å) の積層で厚さ $3 \mu\text{m}$ 、キャリア濃度 $2 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ とし、n 型 GaAlN/BP 超格子層 125 は、Ga_{0.5}Al_{0.5}N (10 Å) / BP (10 Å) の積層で厚さ $3 \mu\text{m}$ 、キャリア濃度 $2 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ とする。n 型 GaN コンタク

ト層 126 は、大部分が WZ 型であり、厚さ $5 \mu\text{m}$ 、Si ドープのキャリア濃度 $5 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ である。

この実施例の LED チップを第 3 図のように樹脂封止して、約 10 mcd の青色発光が確認された。

第 14 図は、第 13 図の実施例を変形して DH 構造とした実施例の LED である。第 13 図と異なる点は、発光層部分の p 型 GaAlN/BP 超格子層 124 と n 型 GaAlN/BP 超格子層 125 の膜厚を $2 \mu\text{m}$ とし、これらの間に $0.5 \mu\text{m}$ のアンドープ GaAlN/BP 超格子層 131 を介在させている点である。p 型 GaAlN/BP 超格子層 124 および n 型 GaAlN/BP 超格子層 125 は、Ga_{0.5}Al_{0.5}N (13 Å) / BP (7 Å) でバンドギャップ 3 eV、アンドープ GaAlN/BP 超格子層 131 は、Ga_{0.5}Al_{0.5}N (10 Å) / BP (10 Å) でバンドギャップ 2.7 eV である。

この実施例によれば、第 13 図の実施例より僅かに輝度の高い青色発光が認められた。

第 15 図は、第 13 図の実施例において、pn 接合を構成する部分に GaAlN/BP 超格子層に代って GaAlBNP 混晶層を用いた実施例の LED である。この混晶層は先の実施例で説明したように第 2 図の MOCVD 装置を用いてその操作を変更することにより容易に形成することができる。第 15 図において、第 13 図と異なる点は、pn 接合を構成する部分が、p 型 Ga_{0.5}Al_{0.5}B_{0.4}N_{0.6}P_{0.4} 混晶層 124' と n 型 Ga_{0.25}Al_{0.25}B_{0.5}N_{0.5}P_{0.5} 混晶層 125' となっていることである。

この実施例によっても、高輝度の青色発光 LED が得られる。

第 16 図はさらに第 15 図の実施例を変形して、DH 構造とした実施例の LED である。すなわち第 15 図の構造に対して、p 型 Ga_{0.5}Al_{0.5}B_{0.4}N_{0.6}P_{0.4} 混晶層 124' と n 型 Ga_{0.5}Al_{0.5}B_{0.4}N_{0.6}P_{0.4} 混晶層

125'の間に、アンドープのGa_{0.25}Al_{0.25}B_{0.5}N_{0.5}P_{0.5}混晶層141を介在させている。p型Ga_{0.3}Al_{0.3}B_{0.4}N_{0.6}P_{0.4}混晶層124'とn型Ga_{0.3}Al_{0.3}B_{0.4}N_{0.6}P_{0.4}混晶層125'はそれぞれ2μmでバンドギャップは3eV、アンドープのGa_{0.25}Al_{0.25}B_{0.5}N_{0.5}P_{0.5}混晶層141は0.5μmでバンドギャップは2.7eVである。

この実施例によっても同様に高輝度の青色発光が認められる。

本発明のLEDにおける発光層に用いる化合物半導体材料は、BPの低イオン性とZB構造、およびGaAlNの広いバンドギャップの特性を併せ持つものであるが、GaAlN層部分にアクセプタ不純物が入るとNが抜けるという自己補償効果があり、高濃度のp型ドーピングが難しい。この点を解決するために、GaAlN/BP超格子層を形成する際に、p型に関しては低イオン性のBP層にのみ選択的に不純物をドーピングすることが有効であることが判明した。GaAlN/BP

を、p型に関してはBP層にMgをそれぞれドーピングした。n型の場合はGaAlN層とBP層に同時にSiをドーピングしてもよいが、BPは有効質量が非常に大きくn型ドーピングには適さない。この選択ドーピングにより、p型、n型共に $10^{18}/\text{cm}^3$ オーダーのキャリア濃度の超格子半導体膜が得られることが確認された。したがってこの選択ドーピングは本発明のLEDを製造する際にも有効である。

なおp型ドーピングの際、GaAlN層に僅かのMgが混入することは差支えない。

本発明のLEDにおいて、発光層と良好な格子整合がとれる適当な基板がないこと、また基板による光吸収が大きいことが問題であることは、既に述べた。この点を解決する一つの有効な方法として、基板はあくまでも結晶成長のためにのみ用い、所望の結晶成長が終了した後に基板をエッチング除去して、その基板除去面を光取り出し面とすることが考えられる。その際、必要な発光層を成長させた後、その表面には発光波長に対して透

超格子層全体にp型不純物をドーピングすると、GaAlN層での自己補償効果の他、欠陥が多く発生して結局全体として高いキャリア濃度が得られないのに対し、BP層にのみ選択的にp型不純物をドーピングすると、自己補償効果の影響を受けず、また欠陥の発生もないため、結果的にドーピングした不純物の多くがキャリアとして有効に活性化されるものと思われる。

第17図(a)(b)は、その様なドーピング法を示す概念図である。(a)はp型ドーピングの場合であり、(b)はn型ドーピングの場合である。いずれも、BP層とGaAlN層が交互に所定周期で積層された超格子構造を基本とするが、(a)ではBP層にのみMgがドーピングされ、(b)ではGaAlN層にのみSiがドーピングされている。

この様な超格子構造半導体層の成長と選択的な不純物ドーピングは、第2図のMOCVD装置により可能である。すでに説明した実施例における超格子層形成と同様の条件でGaAlN/BP超格子層を形成し、n型に関してはGaAlN層にSi

明な厚いコンタクト層を形成し、このコンタクト層側を下にして基台にマウントすることが望ましい。その様な実施例を以下に説明する。

第18図は、その様な実施例のLEDである。図は結晶成長に用いられた基板が既に除去されたLEDチップが基台(ヘッダー)にマウントされている様子を示している。これを製造工程にしたがって説明すると、例えばp型GaP基板(図では示されていない)を用いてまずこの上にp型BPバッファ層174が1μm程度形成される。このバッファ層174上には、p型GaAlN/BP超格子層173、n型GaAlN/BP超格子層174が順次積層形成される。p型GaAlN/BP超格子層173は、Mgドーピング、キャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、Ga_{0.5}Al_{0.5}N(13Å)/BP(7Å)の20Å積層周期であり、n型GaAlN/BP超格子層174は、Siドーピング、キャリア濃度 $2 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 、Ga_{0.5}Al_{0.5}N(10Å)/BP(10Å)の20Å積層周期である。こうして形

成された p n 接合発光層上に、大部分が W Z 型である GaN コンタクト層 171 が十分厚く、例えば $50\mu\text{m}$ 形成される。

以上の結晶成長は、先の各実施例で説明したと同様に第2図の MOCVD 装置を用いて行われる。コンタクト層 171 は W Z 型であって結晶の質は劣るが、発光層部分は既に形成されているので、発光効率の低下をもたらすことはない。そして結晶成長後、GaP 基板は機械研磨され、さらに 2% 臭素メタノール溶液でエッチングされて除去される。そして BP バッファ層 174 上にオーミック電極 175 が形成される。このオーミック電極 175 をマスクとして BP バッファ層 174 は一部コンタクト層として残してエッチング除去される。こうして得られた LED チップは、GaN コンタクト層 171 側を下にして、基台 178 上に n 側のオーミック電極 176 を介して取り付けられる。

この LED を樹脂レンズに埋め込むことにより、約 20mcd の青色発光が確認された。

第20図は、更に第19図の実施例の変形例である。この実施例では、基板上に形成する BP バッファ層 174' を光吸収が問題にならない程度に薄く、例えば $0.1\mu\text{m}$ 程度に形成し、これをそのまま残している。この実施例によってもほぼ同様の効果が得られる。

第21図および第22図は、それぞれ第18図および第19図の構成において、発光層である p n 接合部分に混晶層を用いた実施例の LED である。すなわち第18図の n 型 GaAlN/BP 超格子層 172 および p 型 GaAlN/BP 超格子層 173 の部分に、これらと等価な平均組成を持つ ZB 型の n 型 GaAlBNP 混晶層 172' および p 型 GaAlBNP 混晶層 173' を用いたものが第21図である。第19図の n 型 GaAlN/BP 超格子層 172, アンダーブ GaAlN/BP 超格子層 181 および p 型 GaAlN/BP 超格子層 173 の部分にそれぞれ、これらと等価な平均組成を持つ ZB 型の n 型 GaAlBNP 混晶層 172', アンダー

ブ GaAlBNP 混晶層 181' および p 型 GaAlBNP 混晶層 173' を用いたものが第22図である。これらの実施例においても、同様に高輝度の青色発光が認められる。本発明は、上記した実施例に限られない。例えば混晶層を利用した実施例において、組成は $x+y+z$ として、 $x=y=0.25, 0.3$ の場合を説明したが、この組成に限られるものではない。この混晶層を用いる場合、 x と y の和または比を変化させることにより、バンドギャップを自由に設定することができるが、発光層の平均組成が、 $x+y \leq 0.4$ になるようにすると、バンド構造が直接遷移型から間接遷移型になってしまうので好ましくない。なおこのことは、多層膜を用いた実施例についてもいえる。

また各実施例では透明コンタクト層として GaN 層を用いたが、一般に WZ 型を示す $\text{Ga}_{1-v}\text{Al}_v\text{N}$ ($0 \leq v \leq 1$) を用いることが可能である。さらに上述した各実施例において、

GaAsN層とBP層間の格子整合をより良好なものとするために、Ⅲ族元素としてB, Ga, Asの他にInなどを少量混合してもよい。同様にⅤ族元素としてSbを混合することができる。また原料ガスとしては、Ga原料としてトリエチルガリウム(TEG)、As原料としてトリエチルアルミニウム(TEA)、B原料としてトルメチルボロン(TMB)などを使用することができ、さらにN原料としてヒドラジン(N_2H_4)のほか、Ga(C_2H_5), $\cdot NH_2$, Ga(CH_3), $\cdot N \cdot (CH_3)_2$ などの、アダクトと呼ばれる有機金属化合物を用いることができる。

その他本発明はその趣旨を逸脱しない範囲で種々変形して実施することができる。

[発明の効果]

以上述べたように本発明によれば、広いバンドギャップを持ちかつZB型構造が付与された5元素の新しい化合物半導体材料を用いて、これまでにない高輝度の青色発光LEDを実現することが

できる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は超格子層を用いた本発明の一実施例による青色LEDを示す断面図、

第2図はそのLED製造に用いるMOCVD装置を示す図、

第3図は同じくその青色LEDチップを樹脂ケースに埋め込んだ状態を示す図、

第4図は超格子層を用いた他の実施例によるDH構造の青色LEDを示す断面図、

第5図は混晶層を用いた実施例の青色LEDを示す断面図、

第6図は同じく混晶層を用いた実施例のDH構造の青色LEDを示す断面図、

第7図は超格子構造反射層を設けた実施例の青色LEDを示す断面図、

第8図は同じく超格子構造反射層を設けた実施例のDH構造の青色LEDを示す断面図、

第9図は発光層に混晶層を用いて超格子構造反射層を設けた実施例の青色LEDを示す断面図、

第10図は同じく発光層に混晶層を用いて超格子構造反射層を設けた実施例のDH構造の青色LEDを示す断面図、

第11図は超格子反射層部分に混晶層を用いた実施例のDH構造の青色LEDを示す断面図、

第12図は同じく超格子反射層部分に混晶層を用いた他の実施例の青色LEDを示す断面図、

第13図は発光層上に透明コンタクト層を設けた実施例の青色LEDを示す断面図、

第14図は同じく発光層上に透明コンタクト層を設けた実施例のDH構造の青色LEDを示す断面図、

第15図は発光層部分に混晶層を用い発光層上に透明コンタクト層を設けた実施例の青色LEDを示す断面図、

第16図は同じく発光層部分に混晶層を用い発光層上に透明コンタクト層を設けた実施例のDH構造の青色LEDを示す断面図、

第17図(a)(b)は本発明に有用な選択ドーピング法を説明するための図、

第18図は成長基板を除去してマウントする実施例の青色LEDを示す断面図、

第19図は同じく成長基板を除去してマウントする実施例のDH構造の青色LEDを示す断面図、

第20図は同じく成長基板を除去してマウントする他の実施例のDH構造の青色LEDを示す断面図、

第21図は発光層部に混晶層を用い成長基板を除去してマウントする実施例の青色LEDを示す断面図、

第22図は同じく発光層部に混晶層を用い成長基板を除去してマウントする実施例のDH構造の青色LEDを示す断面図である。

11, 41, 51, 61, 91, 111, 121... GaP基板、

12, 42, 52, 62, 122... GaPバッファ層、

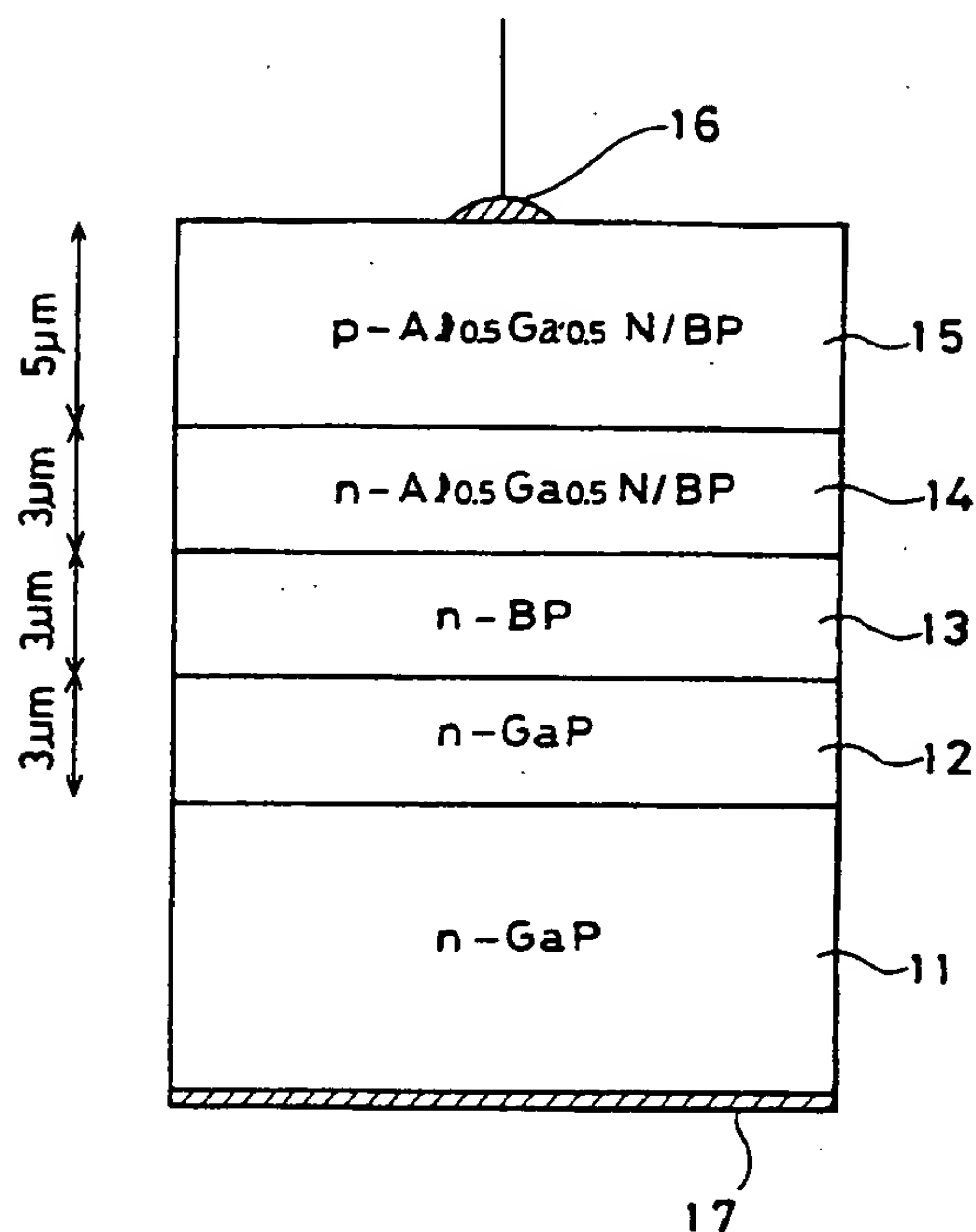
13, 43, 53, 63, 123, 174, 174'... BPバッファ層、

14, 46, 74, 83, 115, 125,

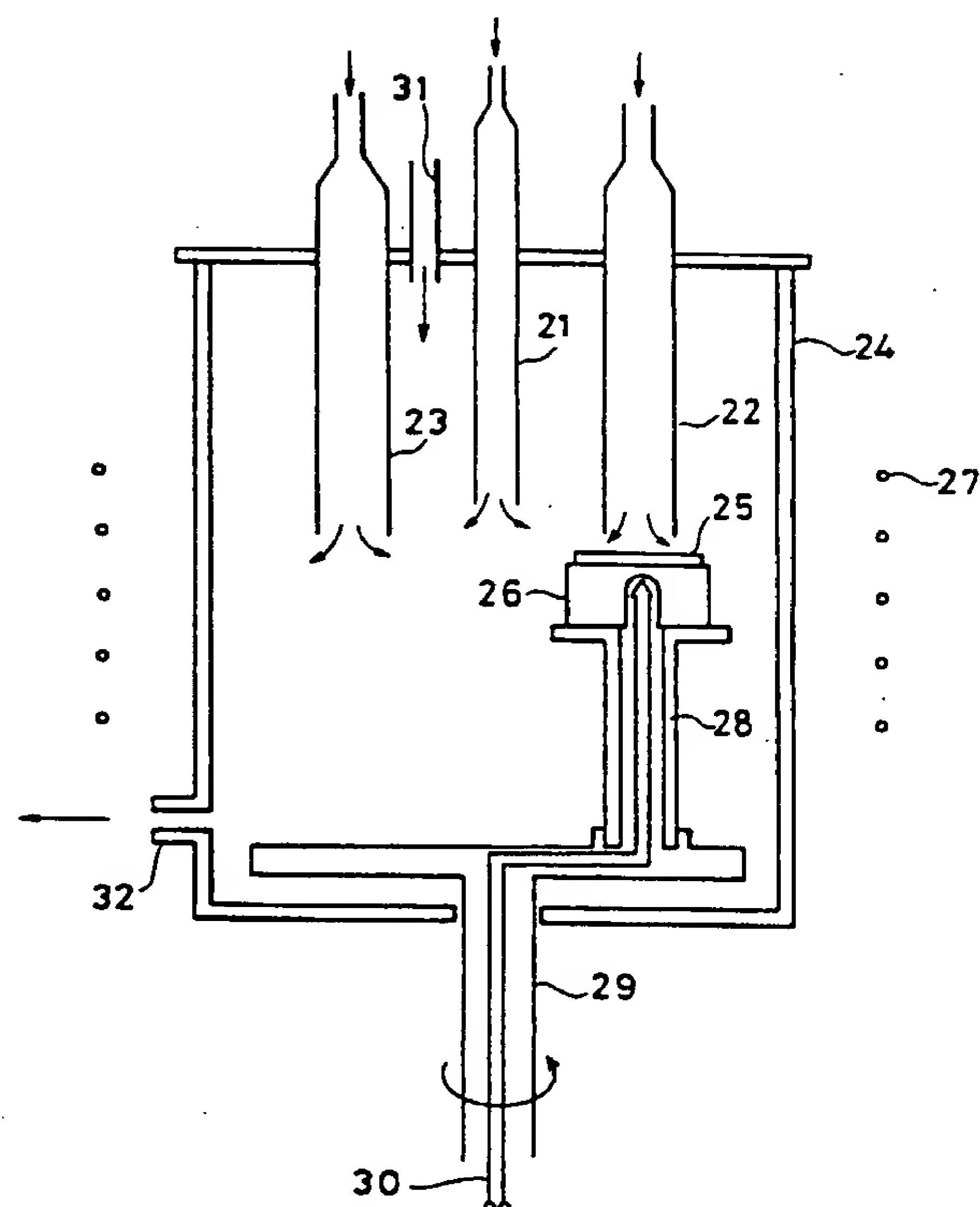
1 7 2 ... n 型 $Ga_{0.5}Al_{0.5}N$ / BP 超格子層、
 1 5, 4 4, 7 3, 8.1, 1 1 3, 1 2 4,
 1 7 3 ... p 型 $Ga_{0.5}Al_{0.5}N$ / BP 超格子層、
 1 6, 1 7, 4 7, 4 8, 5 6, 5 7, 6 7,
 6 8, 7 6, 7 7, 9 6, 9 7, 1 1 7, 1 1 8,
 1 2 7, 1 2 8, 1 7 5, 1 7 6 ... オーミック電
 極、
 4 5, 8 2, 1 1 4, 1 3 1, 1 8 1 ... アンド
 ープ $Ga_{0.5}Al_{0.5}N$ / BP 超格子層、
 5 4, 6 6, 9 4, 1 0 3, 1 2 5' ... n 型
 $Ga_{0.5}Al_{0.5}BNP$ 混晶層、
 5 5, 6 4, 9 3, 1 0 1, 1 2 4' ... p 型
 $Ga_{0.5}Al_{0.5}BNP$ 混晶層、
 6 5, 1 0 2, 1 4 1 ... アンドープ $Ga_{0.5}Al_{0.5}B$
 NP 混晶層、
 7 1 ... SiC 基板、
 7 2, 9 2 ... 超格子構造反射層、
 7 5, 9 5, 1 1 6, 1 2 6, 1 7 1 ... GaN
 コンタクト層、
 1 1 2 ... 混晶膜反射層、

1 7 8 ... 基台。

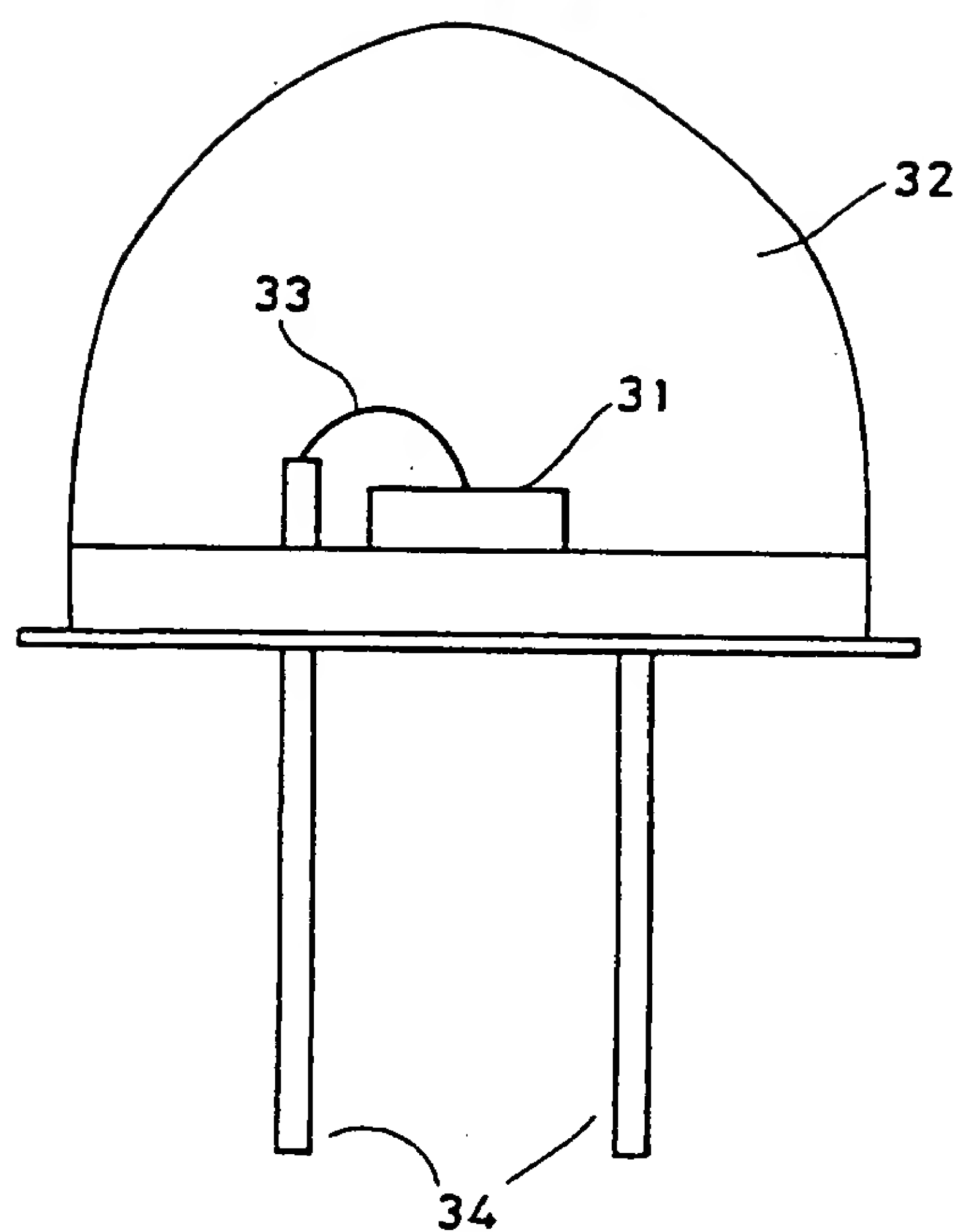
出願人代理人 弁理士 鈴江武彦



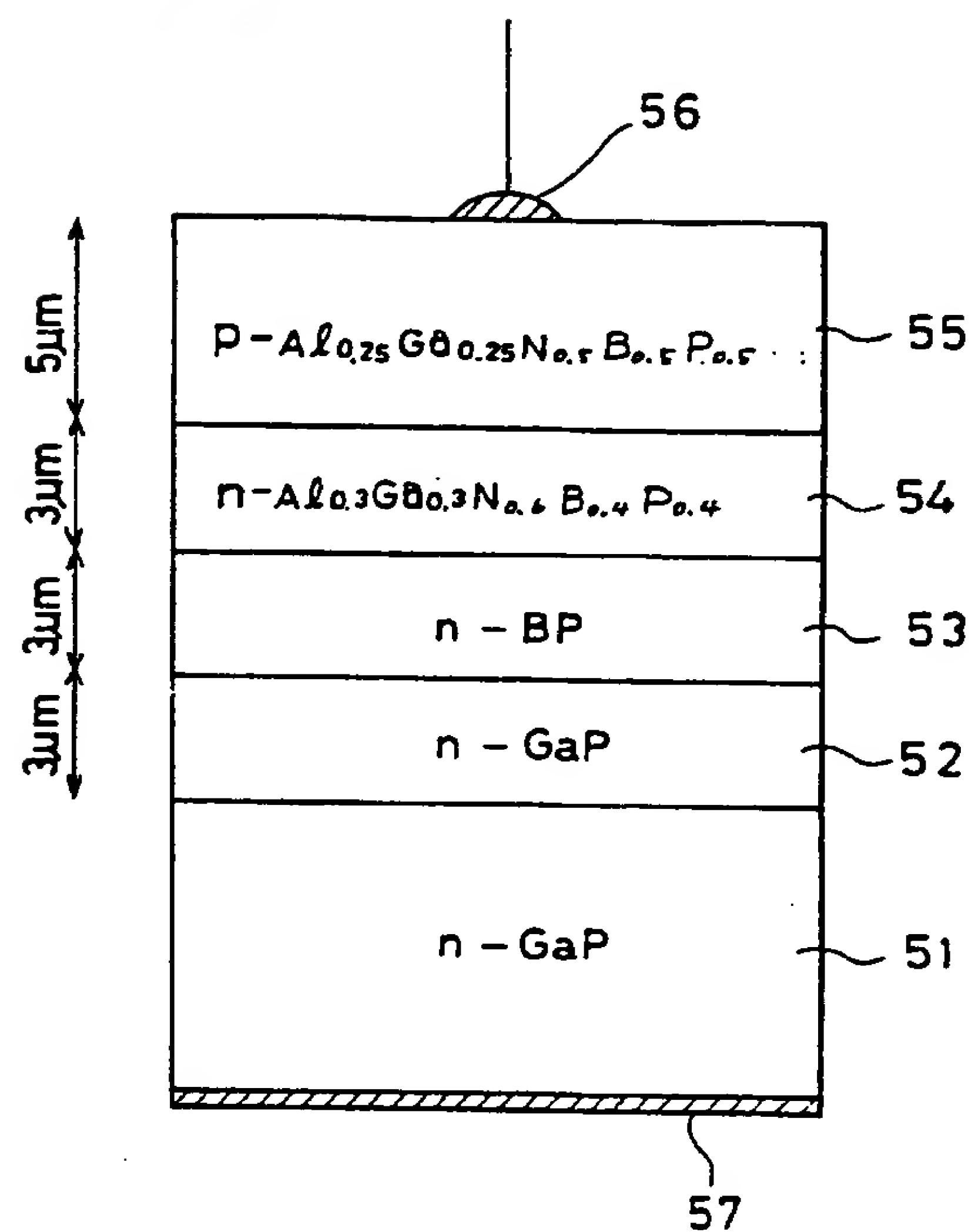
第 1 図



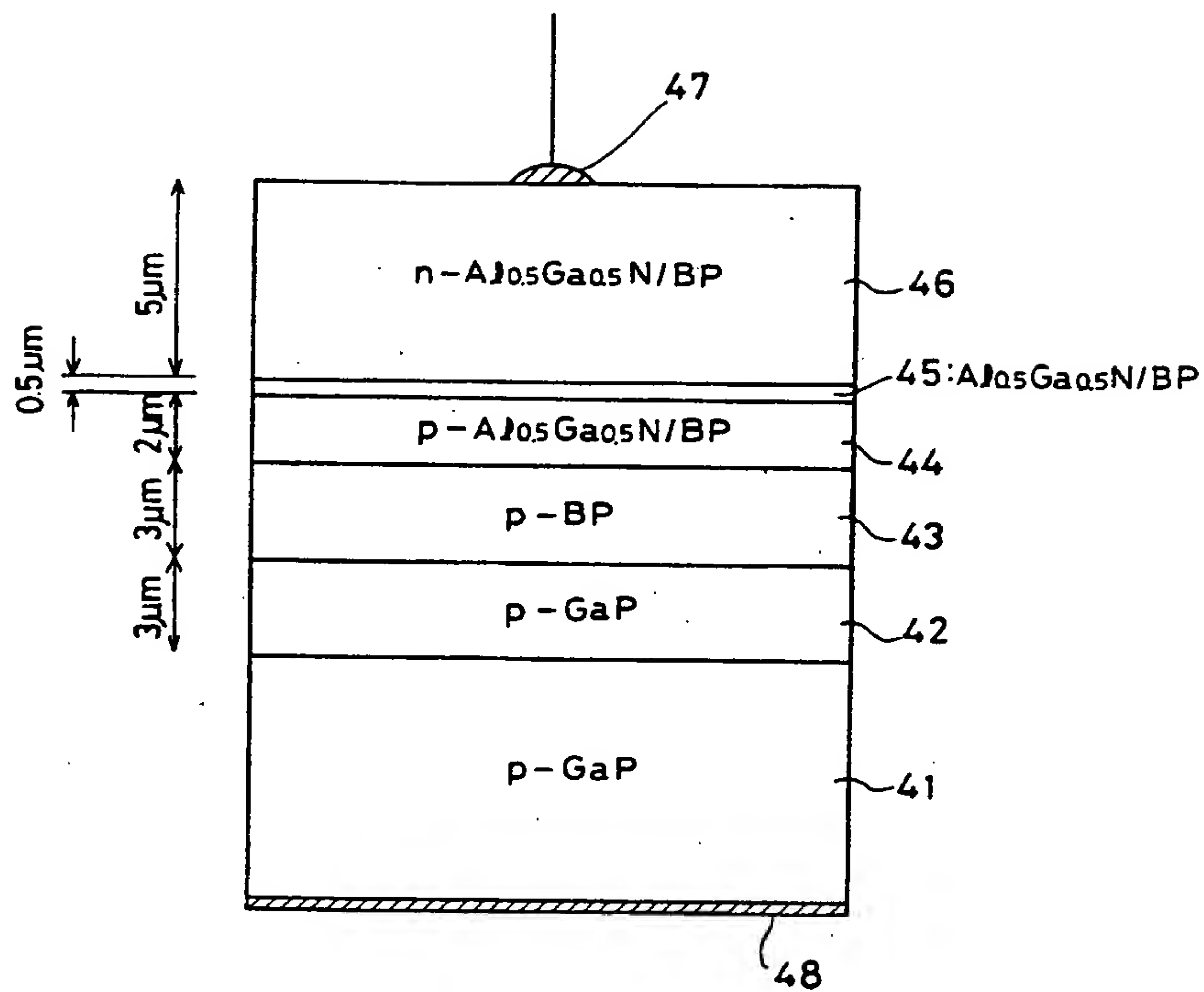
第 2 図



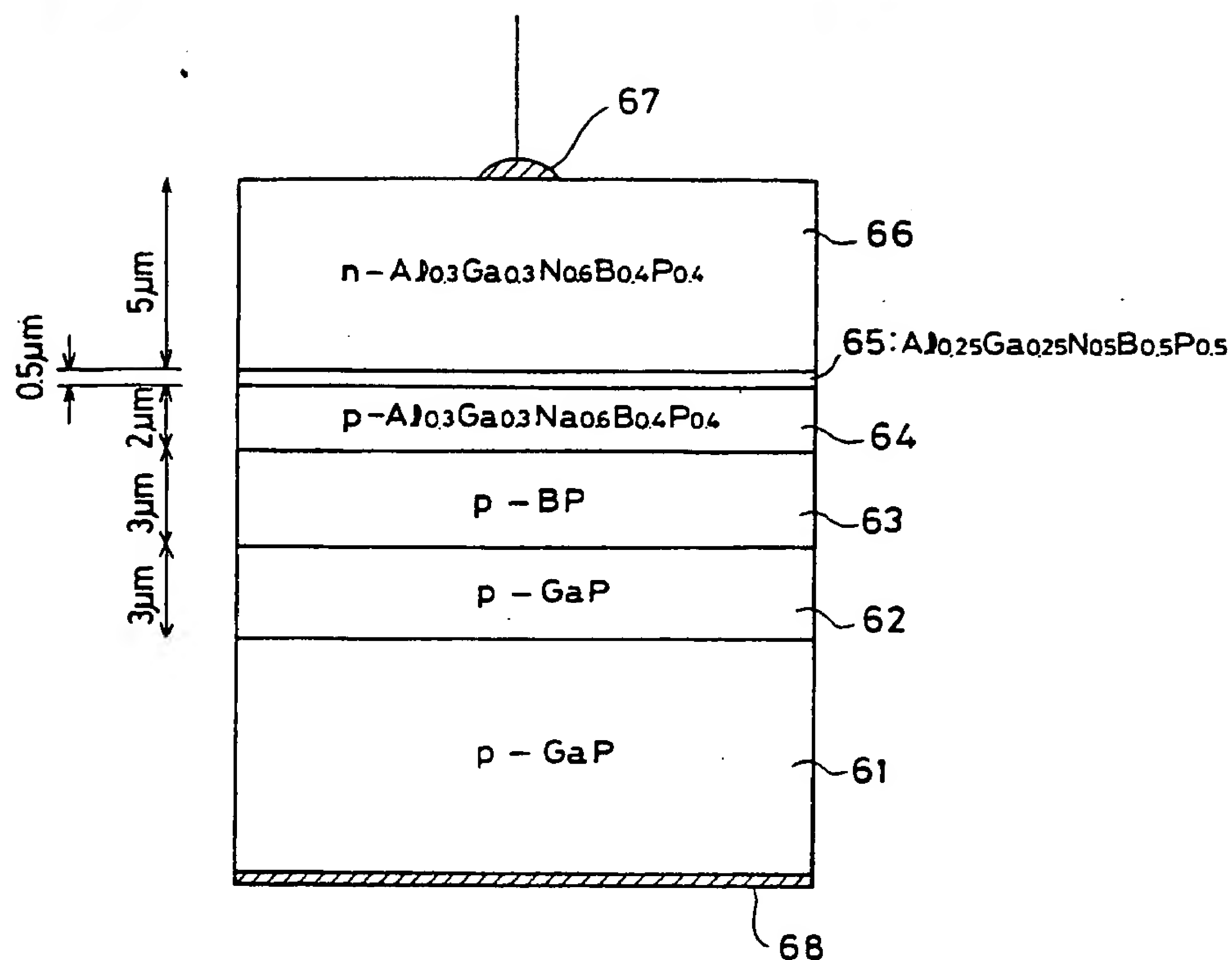
第 3 図



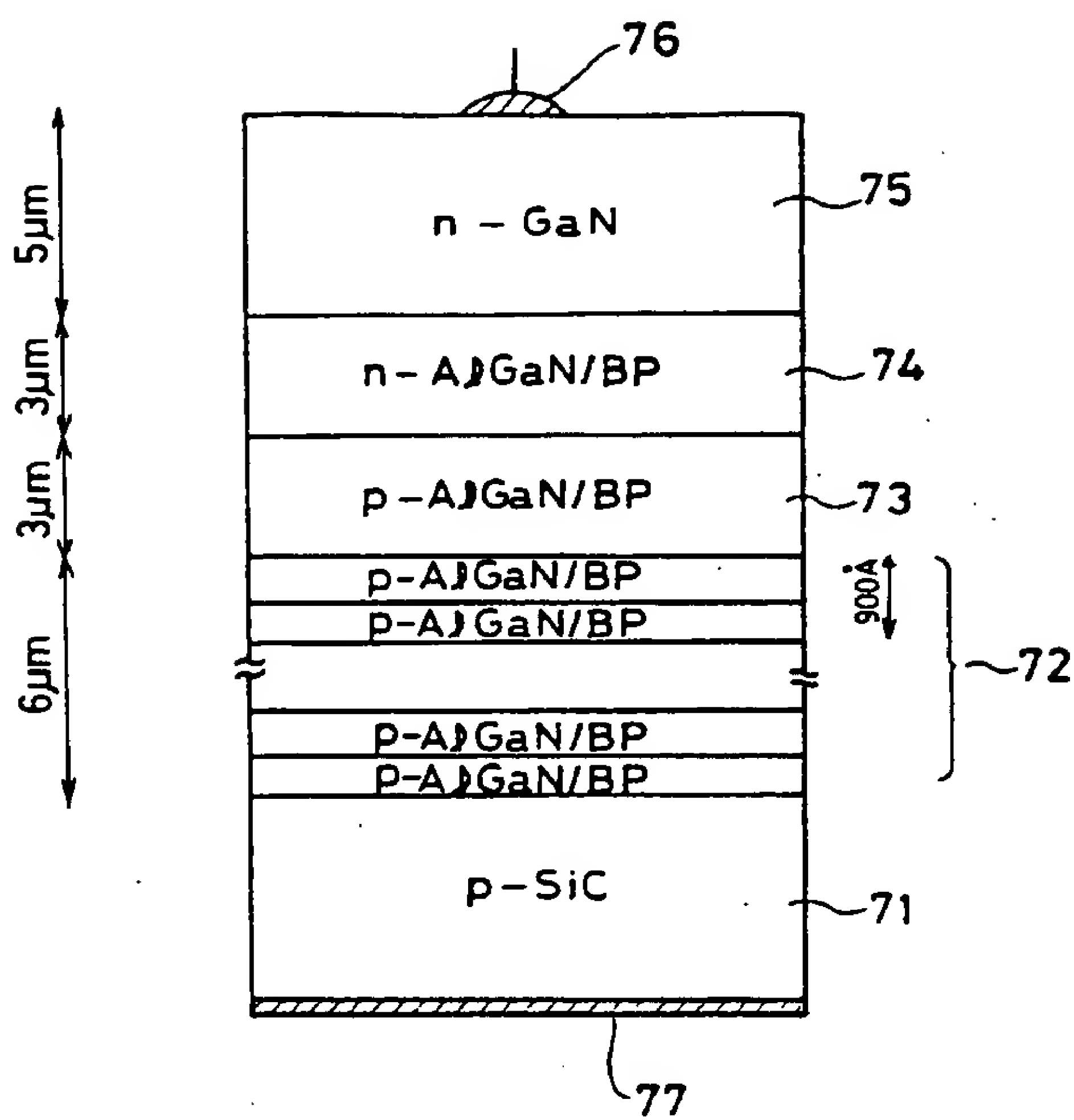
第 5 図



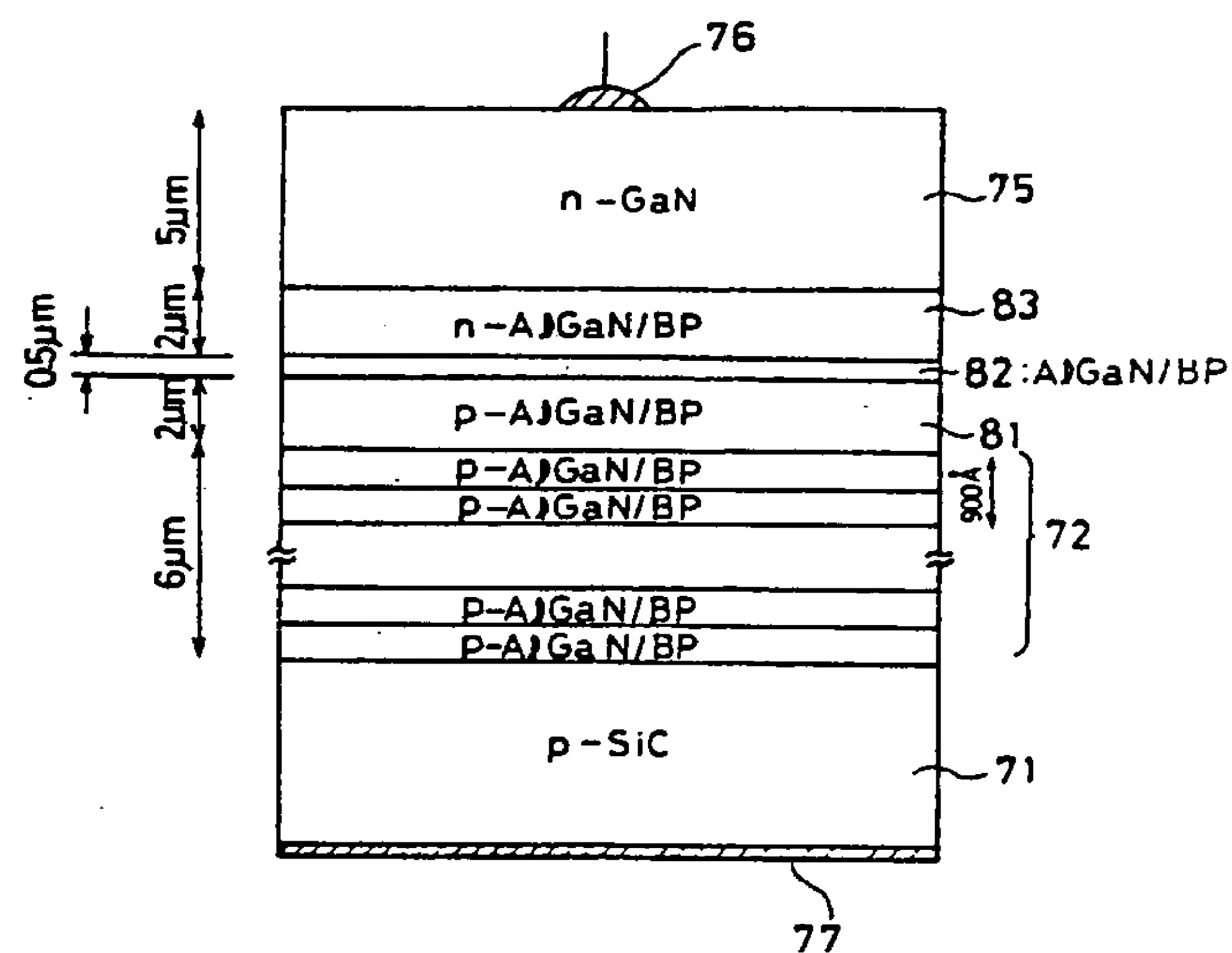
第 4 図



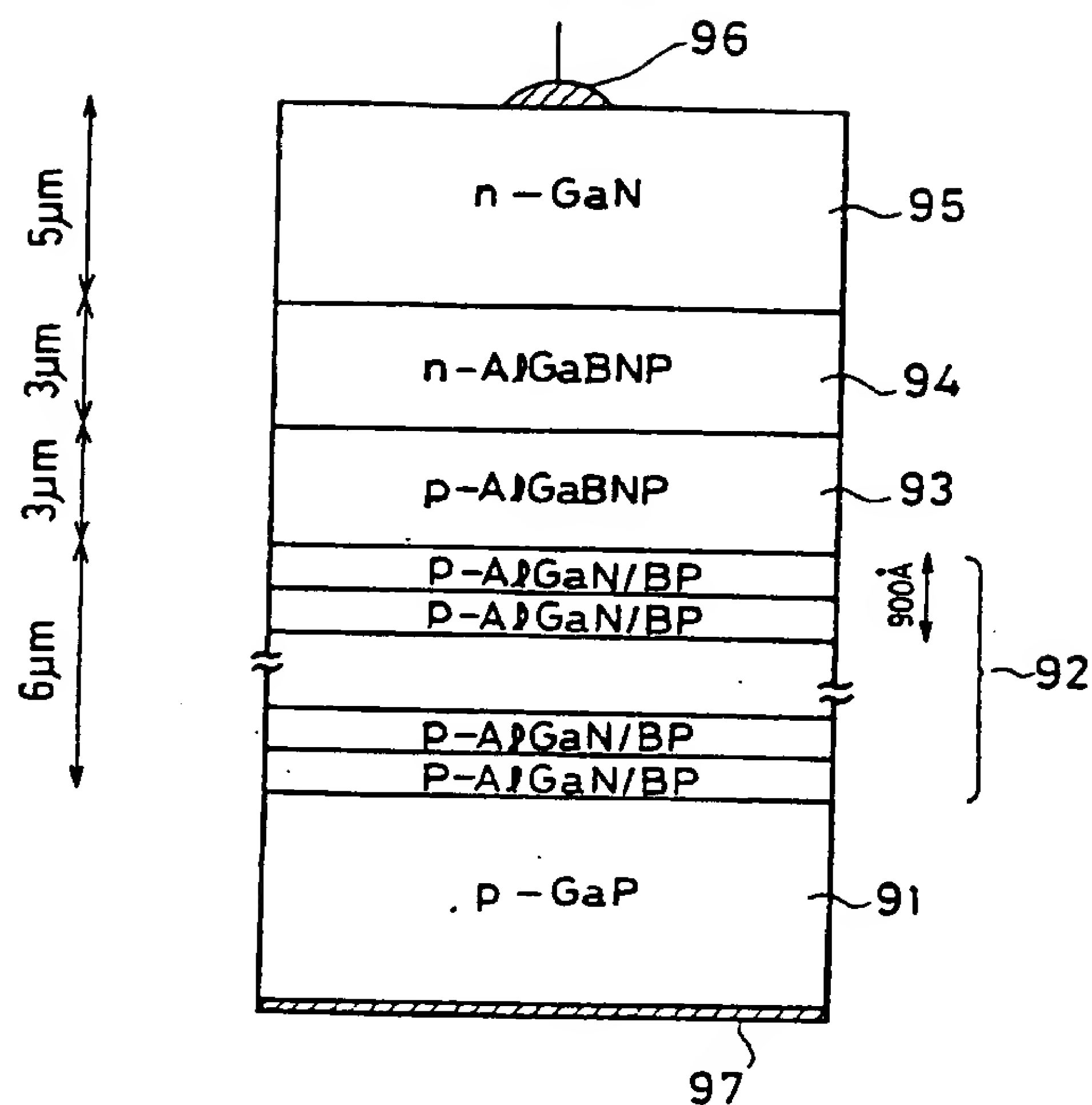
第 6 図



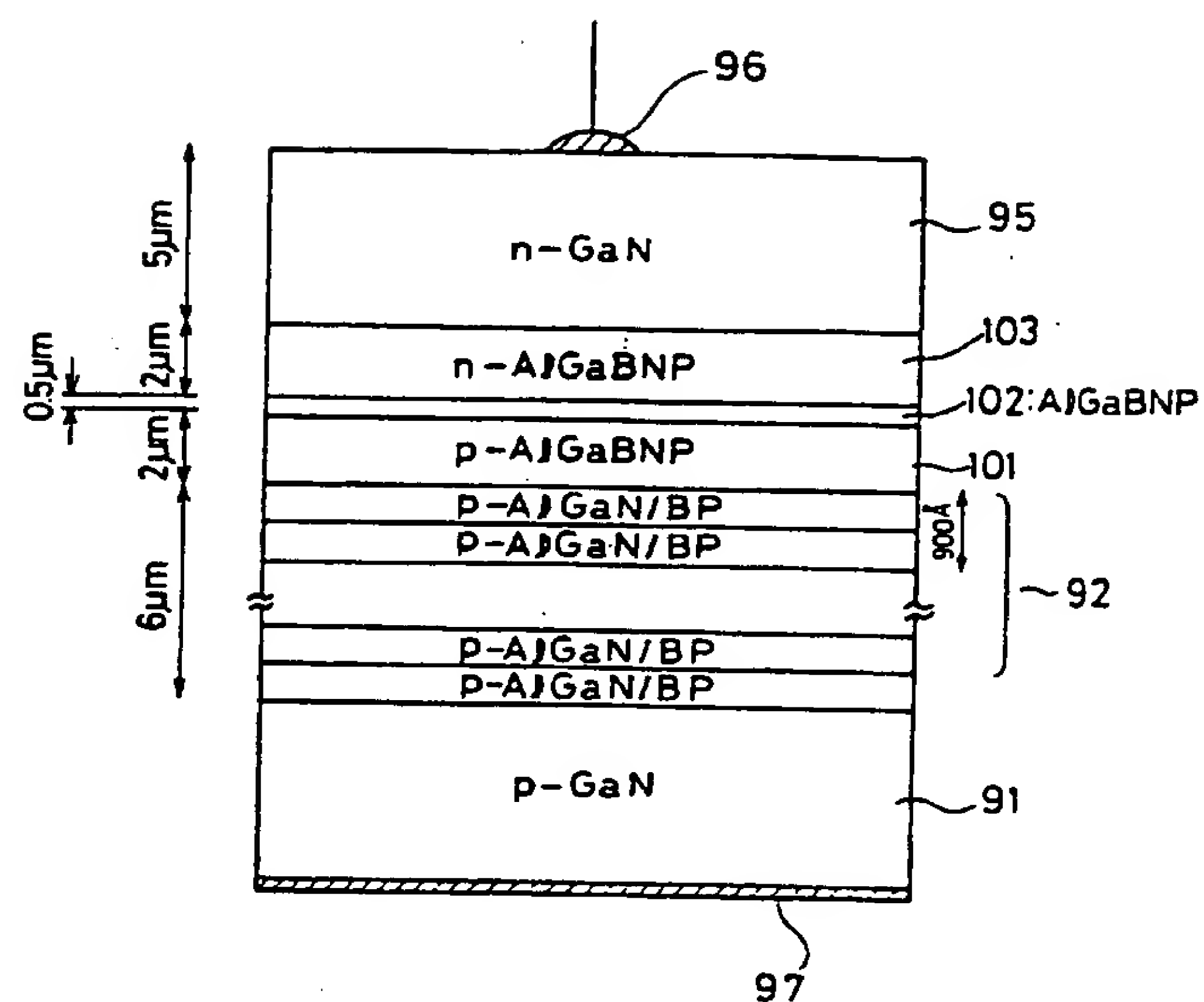
第 7 図



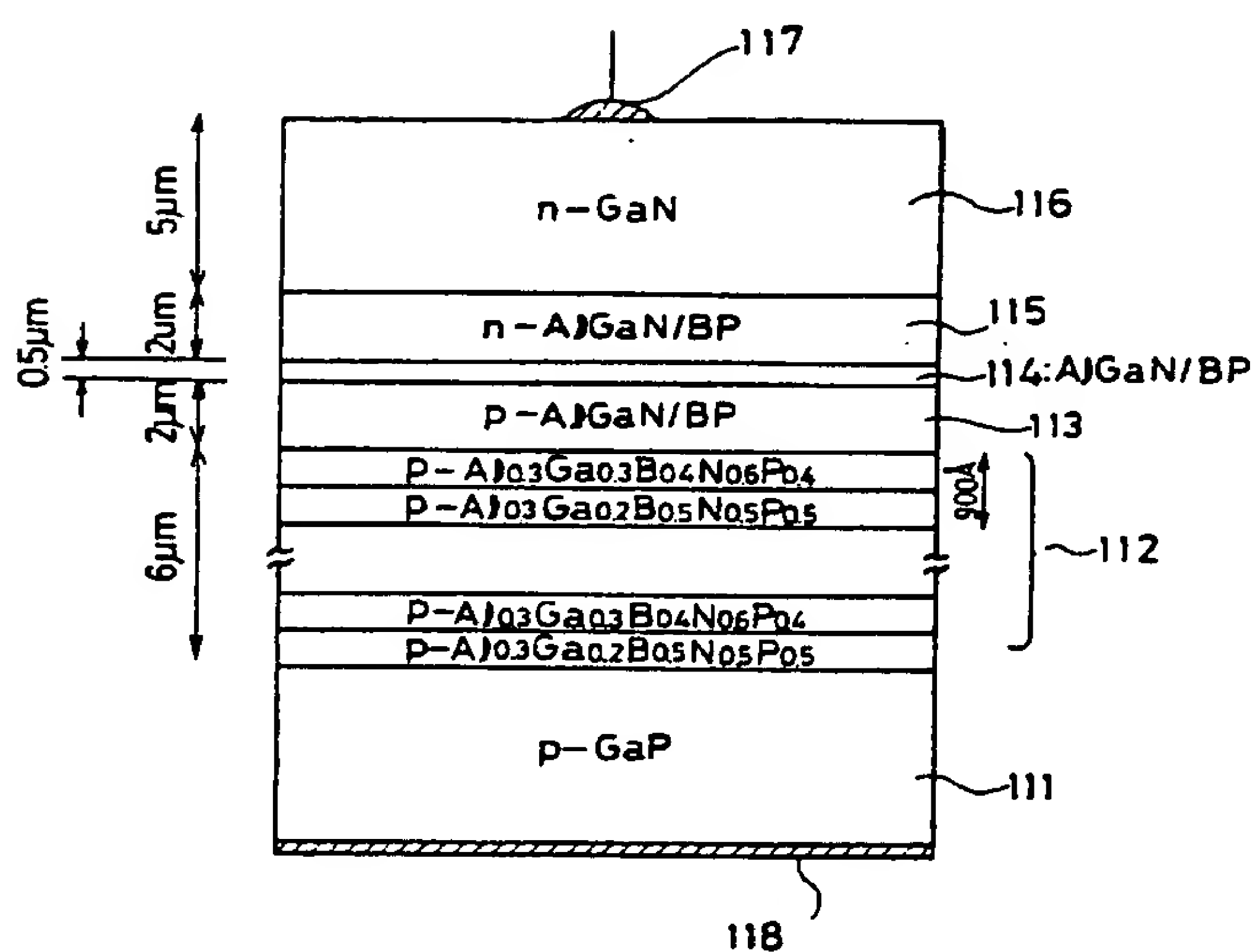
第 8 図



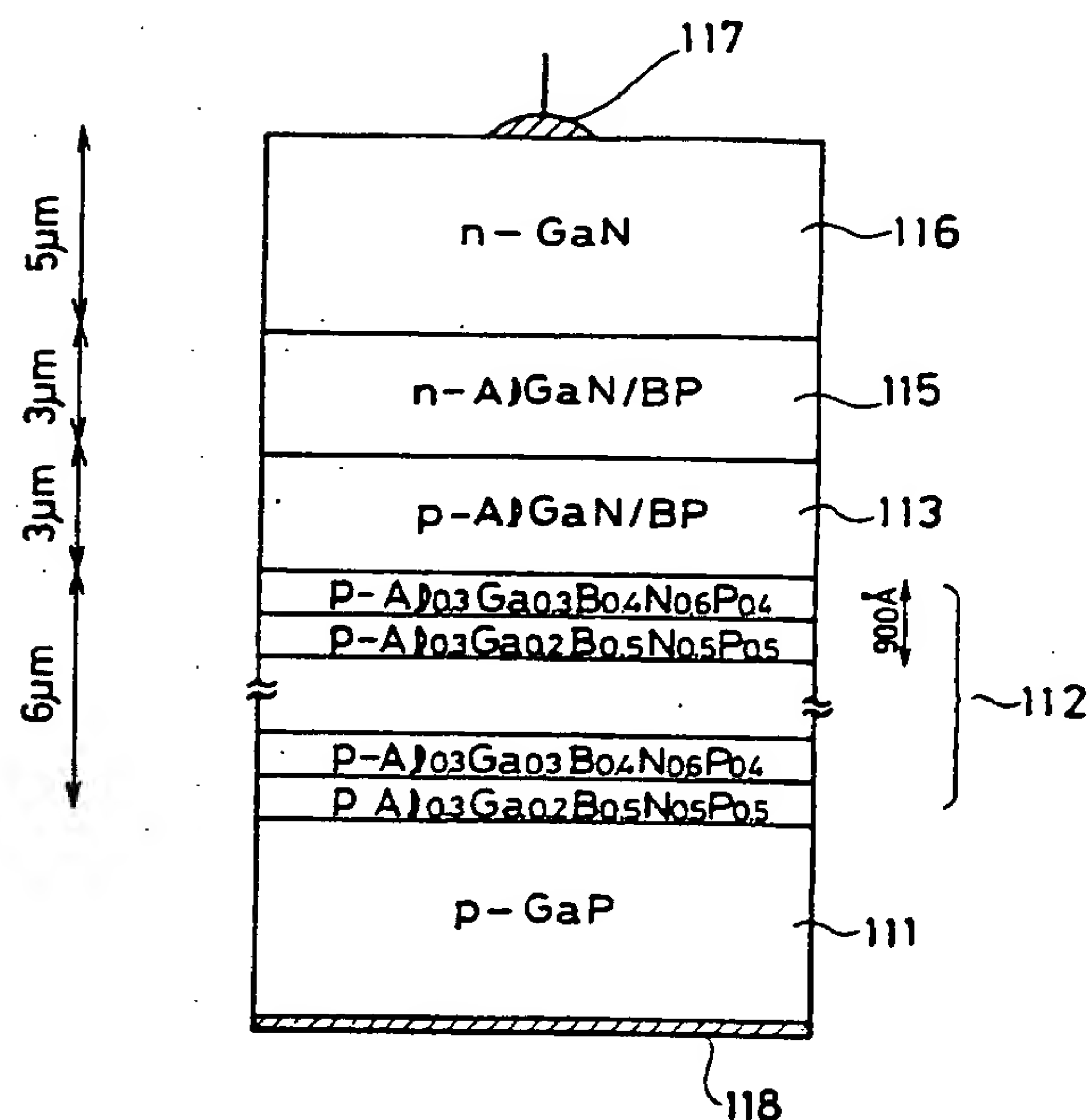
第 9 図



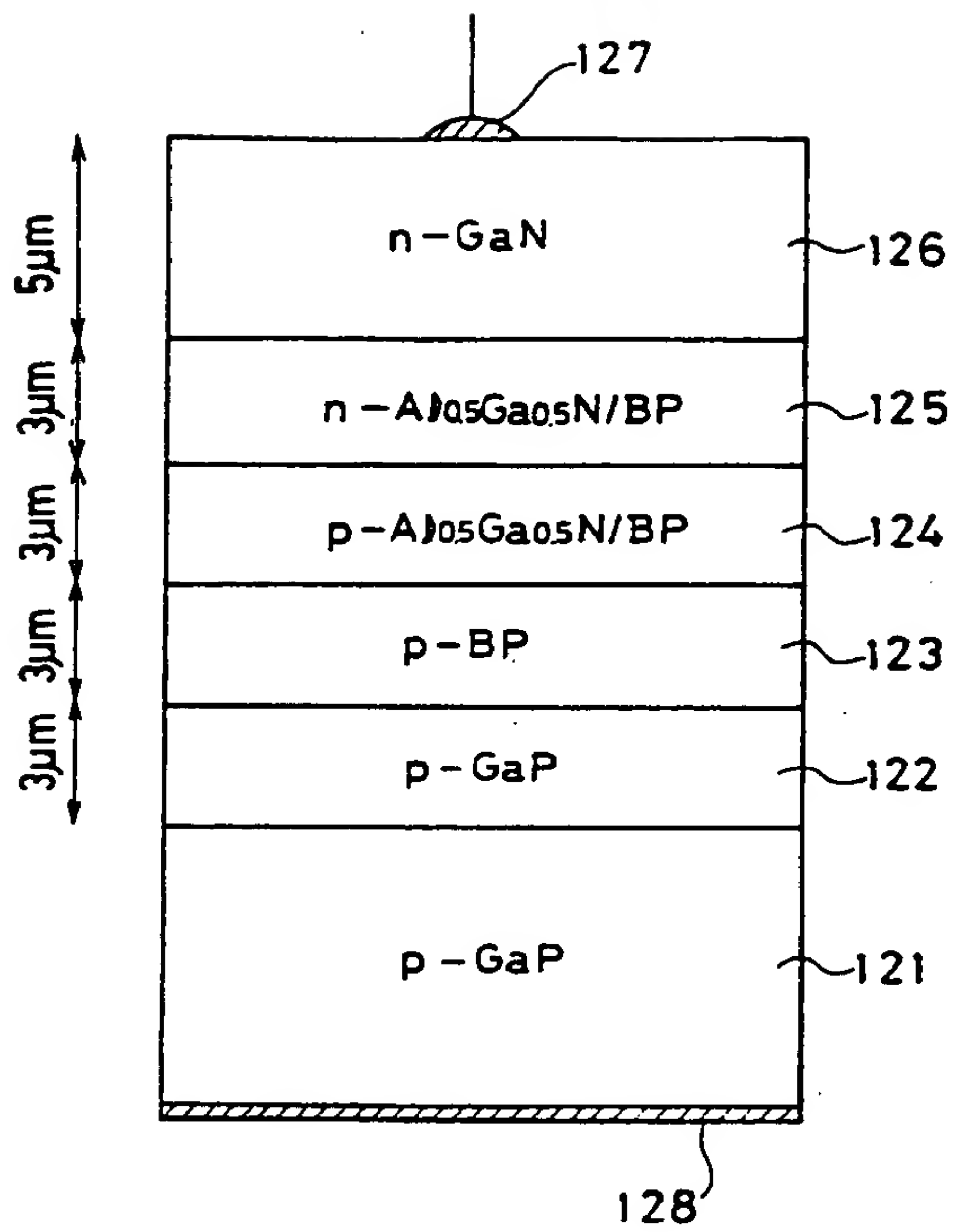
第 10 図



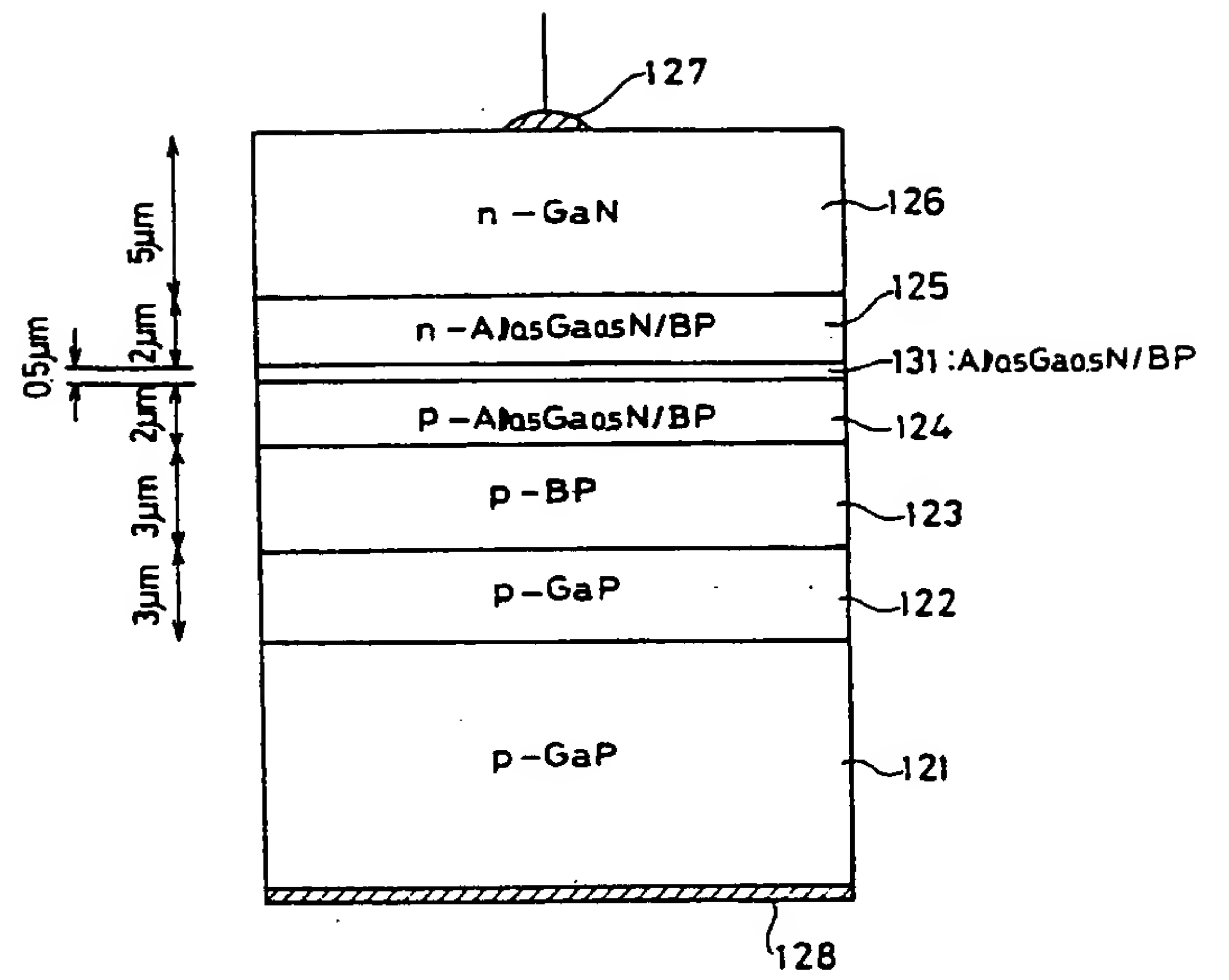
第 11 図



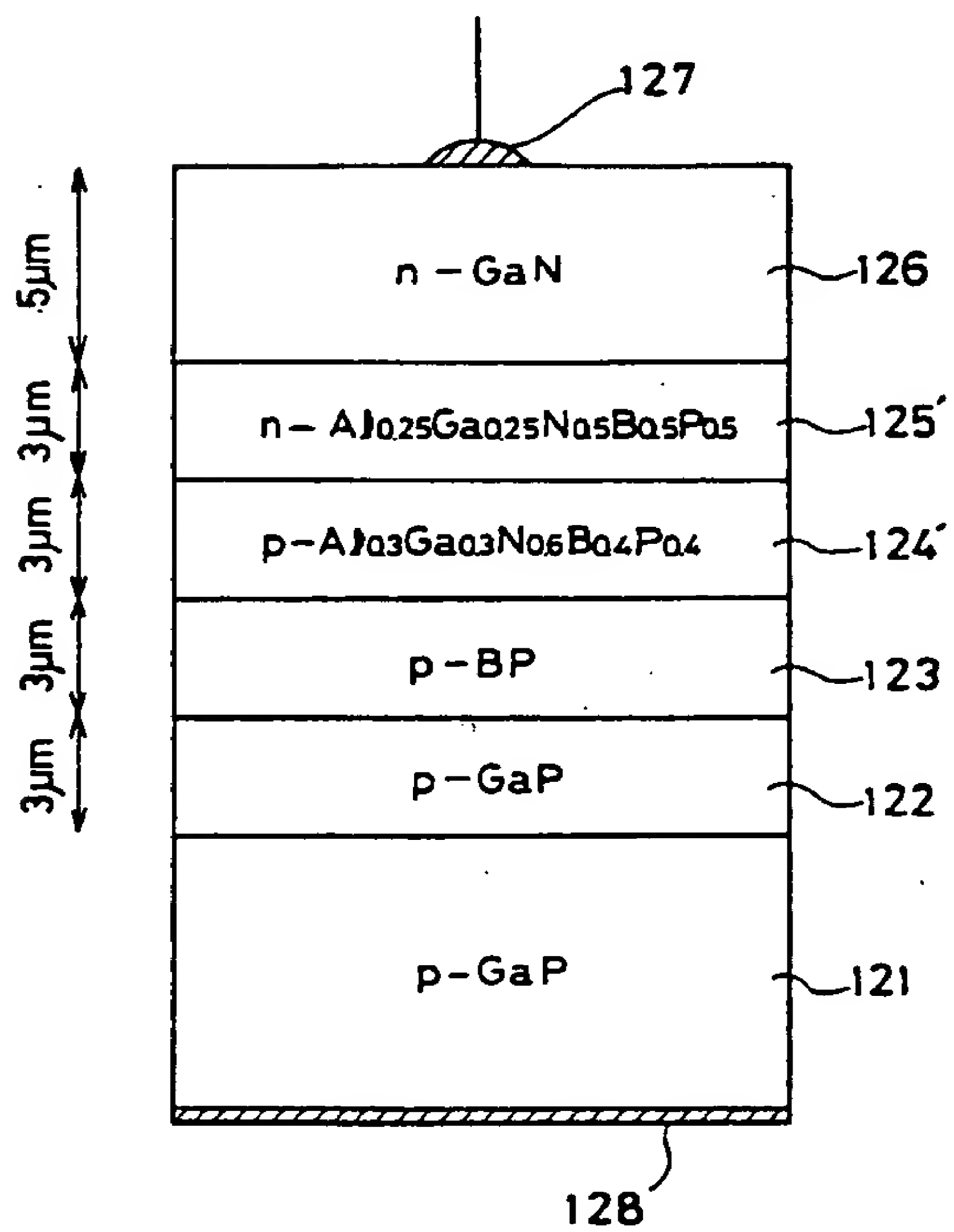
第 12 図



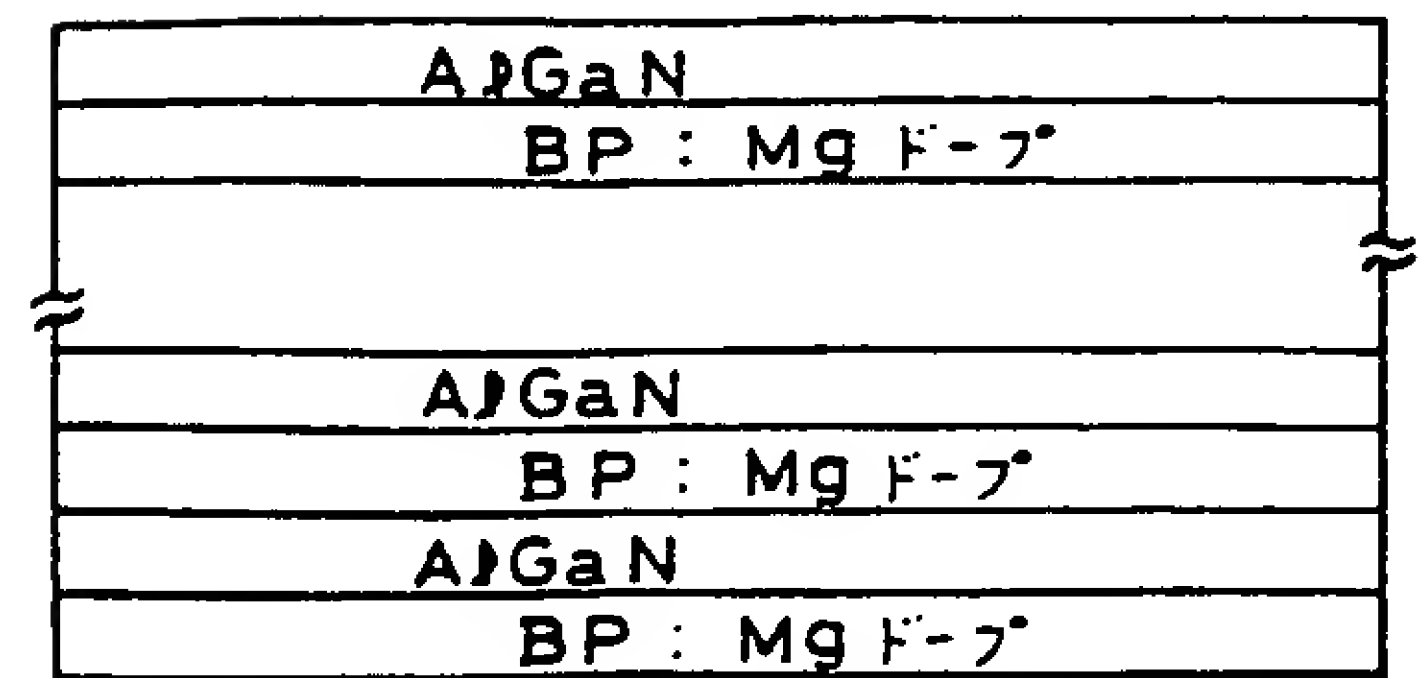
第 13 図



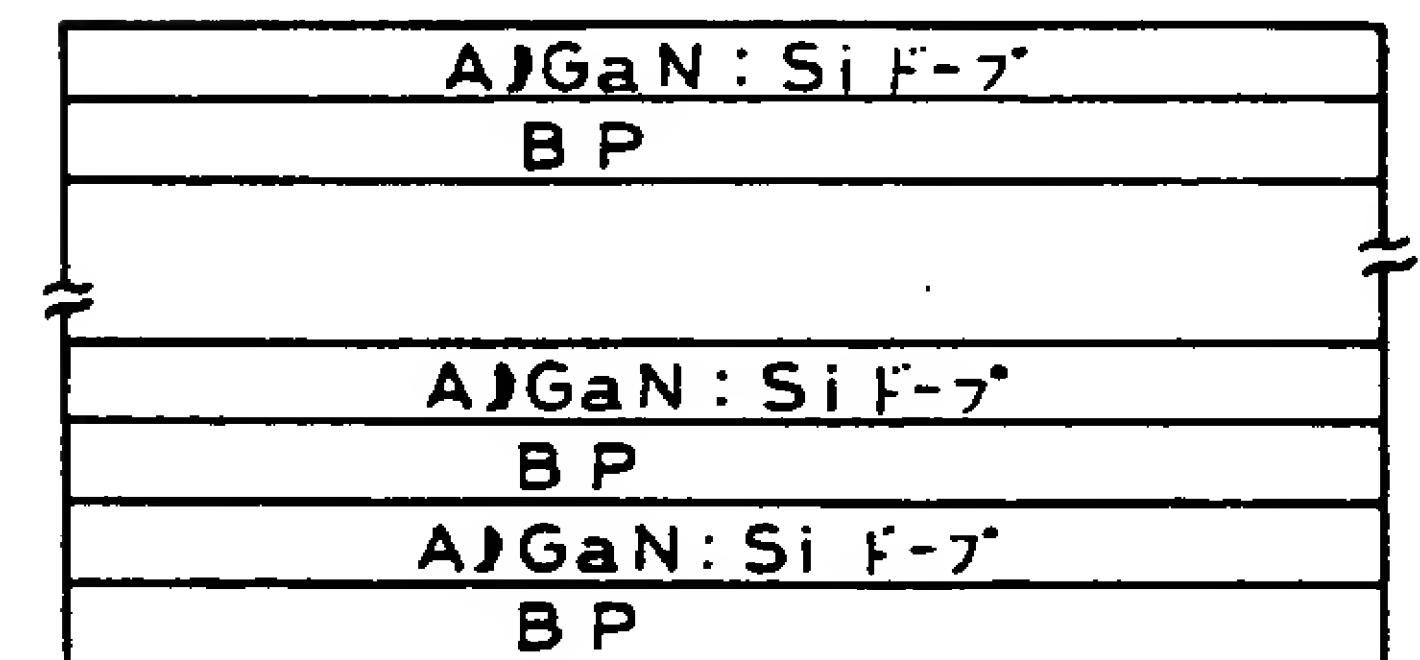
第 14 図



第 15 図

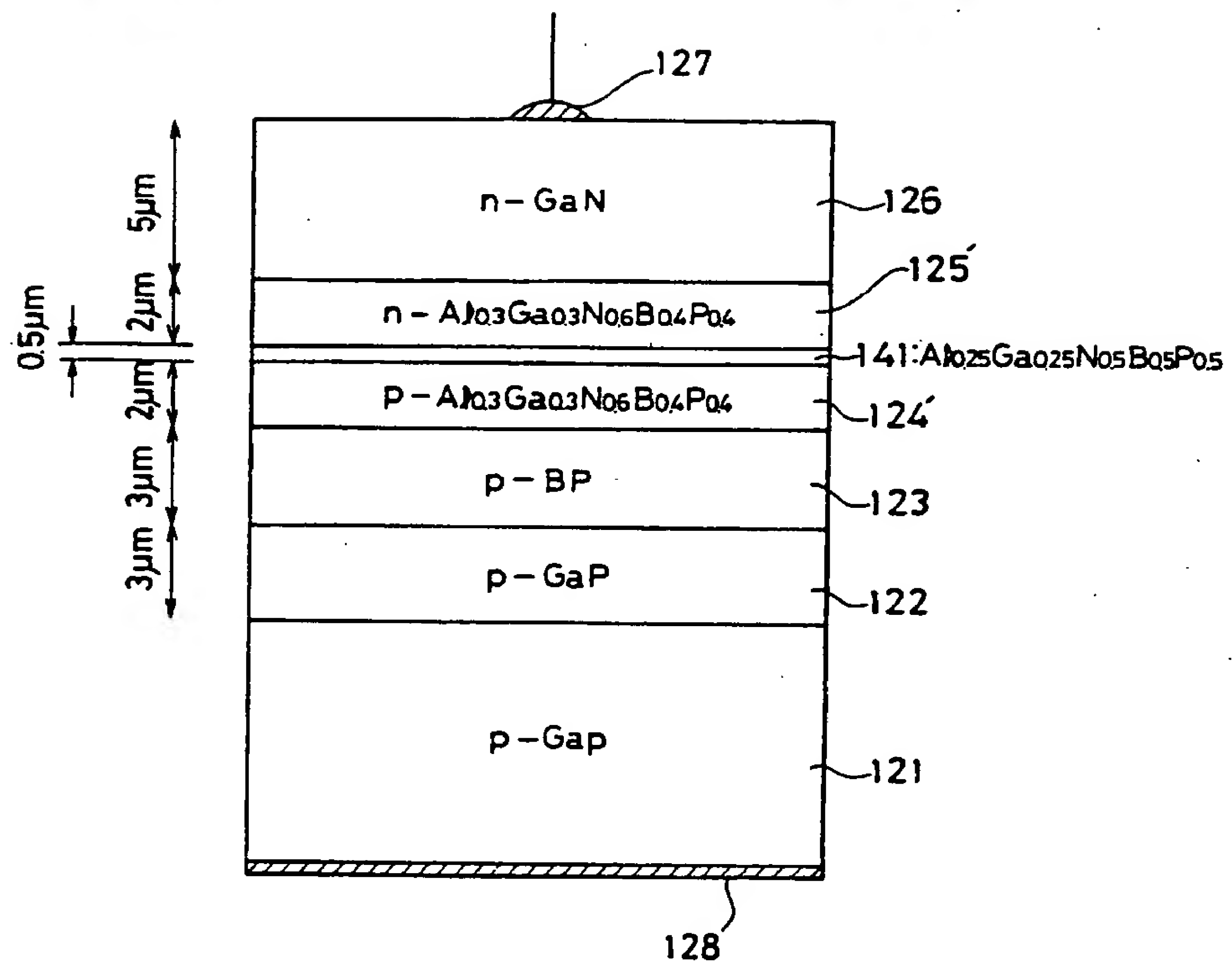


(a) p 型

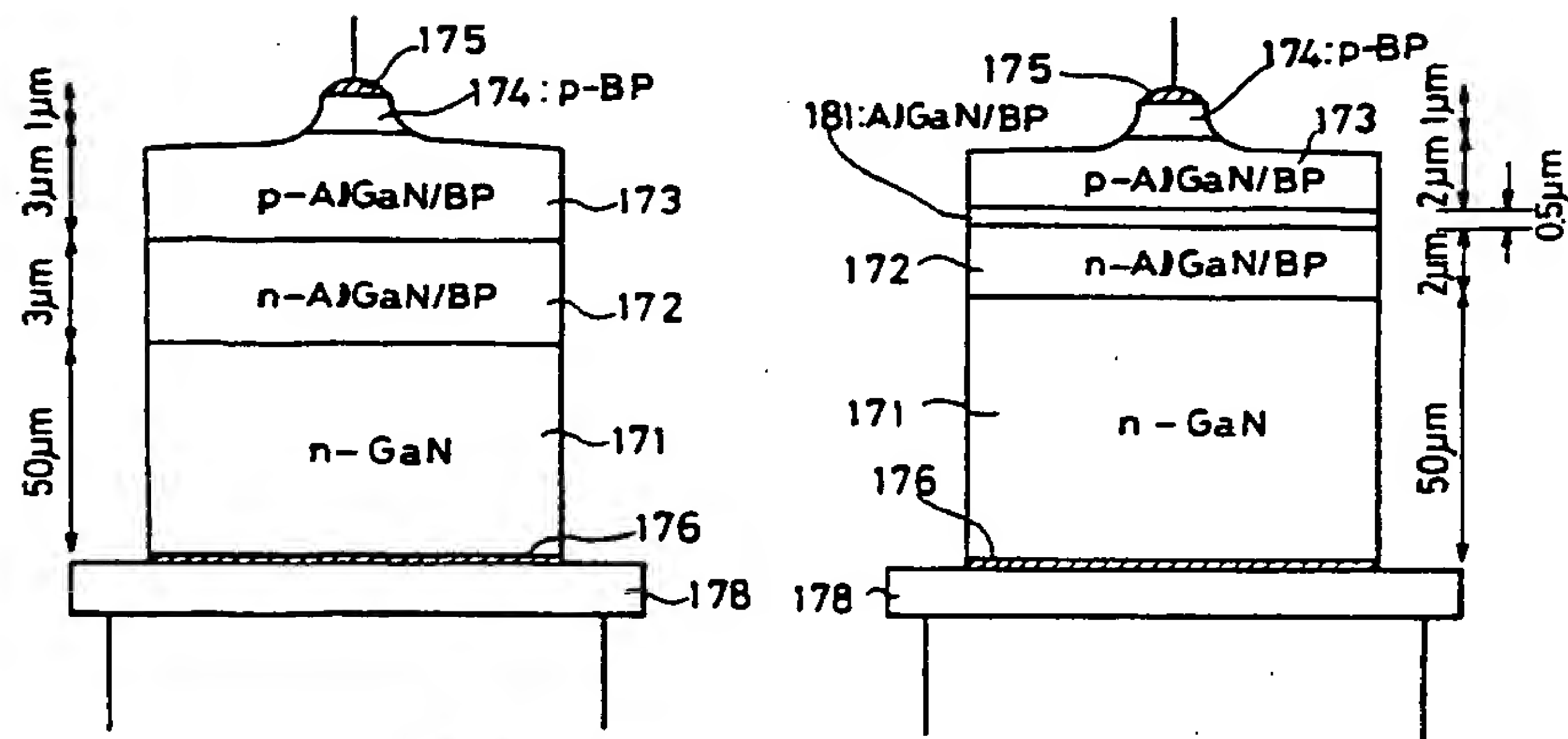


(b) n 型

第 17 図

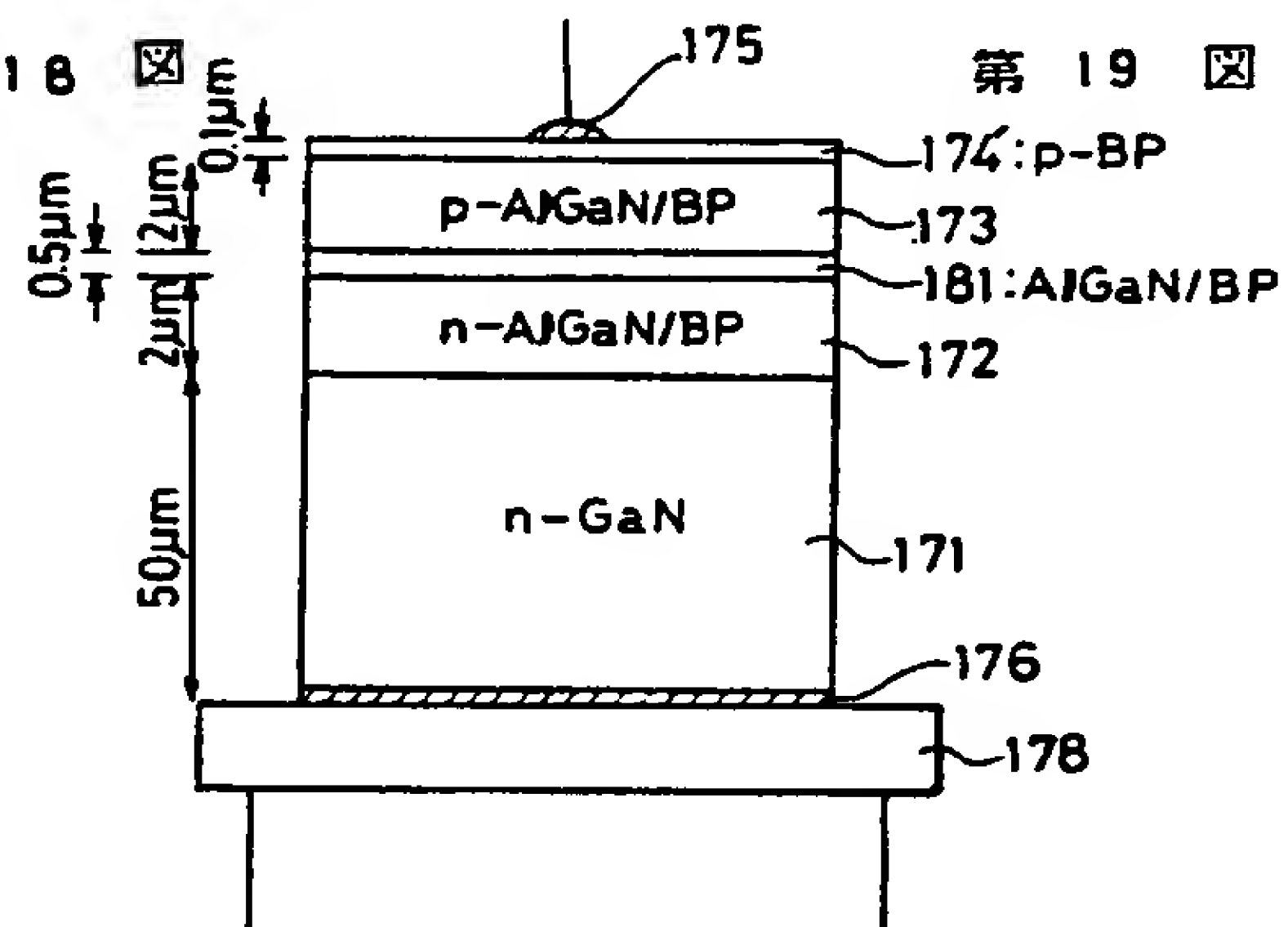


第 16 図

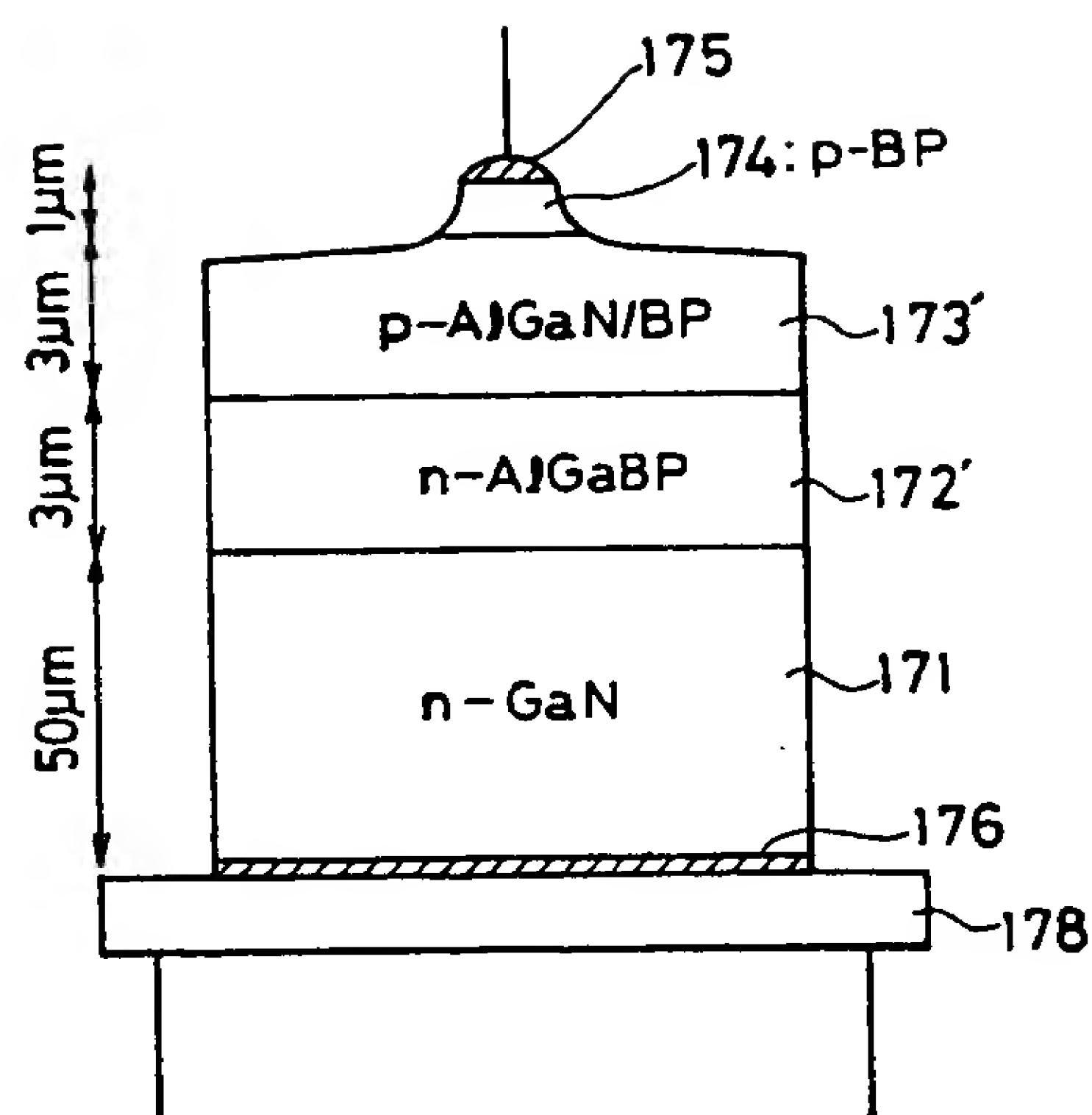


第 18 図

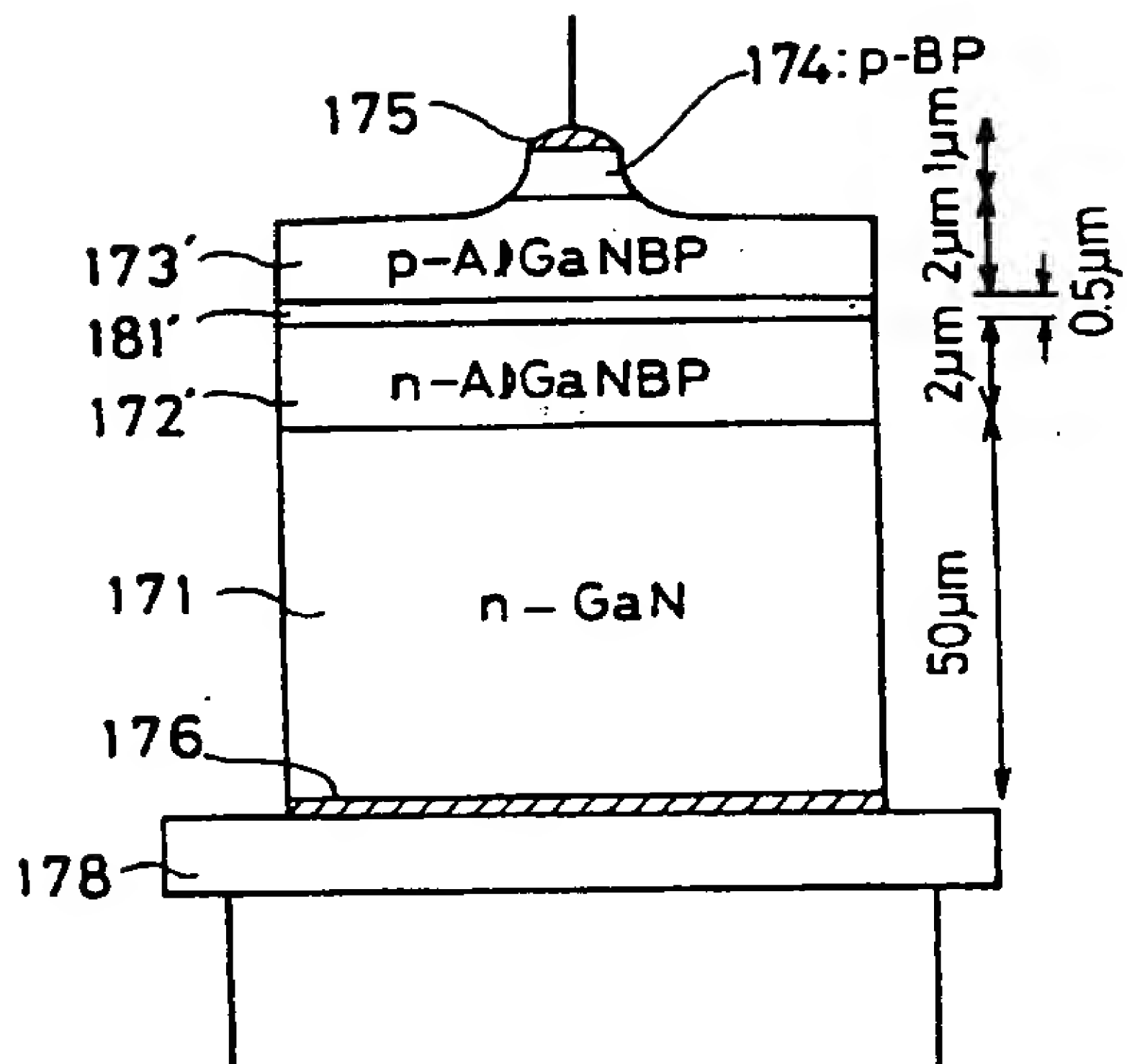
第 19 図



第 20 図



第 21 図



第 22 図